



**JOSÉ ALBERTO PIRES
FERNANDES**

**Encapsulação de Complexos Metálicos em
Ciclodextrinas. Síntese e Análise Estrutural**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves e do Doutor Paulo Jorge Ribeiro Claro, Professores Associados do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do POCI-2010 no
âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no
âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio.

Aos meus pais Luísa e Jerónimo, ao meu irmão Valdemar, à minha avó Laura

o júri

Presidente

Doutor Artur da Rosa Pires

Professor Catedrático da Secção Autónoma de Ciências Sociais Jurídicas e Políticas da Universidade de Aveiro

Doutora Maria José Diogo da Silva Calhorda

Professora Catedrática do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Doutor José Joaquim Cristino Teixeira Dias

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos

Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutor Paulo Jorge Ribeiro Claro

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (Orientadora)

Doutor José Ricardo Ramos Franco Tavares

Professor Auxiliar da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Desejo agradecer, em primeiro lugar, ao Professor João Rocha, que me acolheu nesta Universidade, e aos Doutores Isabel Gonçalves e Paulo Ribeiro Claro por me terem aceite como seu estudante de doutoramento. Agradeço também ao Doutor Luís Carlos os esclarecimentos na área da fotoluminescência. À Universidade de Aveiro e à Fundação para a Ciência e Tecnologia agradeço o financiamento que me concederam. Devo agradecer também à Dr.^a Celeste Azevedo pela simpática assistência e pela realização das termogravimetrias, ao Dr. Hilário Tavares pelos espectros de RMN, à Dr.^a Rosário Soares pelos difractogramas, ao Dr. Eugénio Soares pelas determinações de teores metálicos, à Eng.^a Conceição Almeida do ITQB pela realização das análises elementares. Aos Doutores Sérgio Lima, Susana Braga, Rute Sá Ferreira, José Paulo Rainho, Anabela Valente, Martyn Pillinger e José Rodriguez Borges, agradeço a colaboração em alguns pontos do trabalho.

Aos anteriores e aos seguintes que não contribuíram directamente para a realização desta tese, nomeadamente, Sandra Gago, Sofia Bruno, Fu Lianshe, Doutora Teresa Margarida Santos, Carla Nunes, Pedro Vaz, Ana Sousa Dias, Catarina Coelho, Sandra Cruz, Márcia Neves, Paula Santos, Filipe Santos, Filipa Lourosa, Isabel Vieira, Ana Estrada, Penka Girginova, Salete Balula, Luís Cunha Silva, Ângela Pereira, Carlos Granadeiro, Bernardo Monteiro, Cláudia Pereira, Paula Brandão, Mariela Nolasco, Duarte Ananias, Maria Kostova, António Moreira da Silva, Fanian Shi, Zhi Lin, Nicolas Bion, Petr Smolka, Stanislav Ferdov Dora Santos, Mónica Tavares, Luís Macedo, Carla Ranito, Sara Ribeiro e Filipe Paz, um muito obrigado por me terem acompanhado nestes três anos.

palavras-chave

Encapsulação, ciclodextrinas, complexos metálicos, estruturas supramoleculares, luminescência, simulação computacional

resumo

Neste trabalho prepararam-se vários complexos de európio contendo ligandos 1-naftoil-3,3,3-trifluoro-acetonato e ligandos quelantes. Foi possível determinar a estrutura cristalina dos complexos com 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina e 2,2'-bipirimidina. As propriedades de fotoluminescência destes compostos foram medidas, evidenciando uma boa sensibilização do metal pelos ligandos. Os complexos com 1,4-di-(*x*-tolil)-1,4-diazabutadienos (*x*=*orto*, *para*) também foram preparados, mas os rendimentos de luminescência foram muito baixos, devido à extinção da luminescência provocada pela existência de uma banda de transferência de carga muito forte. Foi feita a inclusão do complexo com água em ciclodextrina- γ permetilada e do complexo com 2,2'-bipiridina em ciclodextrina- β , de modo a estudar a influência do tipo de ciclodextrina usada nas propriedades de fotoluminescência. Para facilitar o estudo do comportamento de luminescência dos compostos anteriores, os compostos de gadolínio correspondentes também foram preparados e caracterizados.

A estrutura dos oligômeros de ferrocenildimetilsilano, nomeadamente diferrocenil-dimetilsilano (dímero) e de 1,1'-bis(ferrocenil-dimetilsilil)ferroceno (trímero), foi simulada computacionalmente. Os compostos de inclusão destes oligômeros em ciclodextrina- β e γ foram preparados e caracterizados por técnicas de estado sólido. Para efeitos de comparação, os correspondentes compostos de inclusão com ferroceno também foram preparados. A partir de resultados das simulações computacionais e de resultados de difracção de raios-X de pós foi possível determinar o modo de empacotamento de alguns dos compostos de inclusão preparados. Assim, o dímero é incluído por uma caixa formada por 2 ciclodextrinas- β , e o trímero é incluído segundo a razão de 1 para 3 em canais formados pela ciclodextrina- γ .

keywords

Encapsulation, cyclodextrins, metal complexes, supramolecular structures, luminescence, computational chemistry

abstract

In this work several europium complexes containing 1-naphthoyl-3,3,3-trifluoroacetate and chelating ligands were prepared. The crystalline structures of the 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine and 2,2'-bipyrimidine complexes were determined. The photoluminescence properties of these compounds were measured, revealing a good metal sensitization by the ligands. The complexes with 1,4-di-(*x*-tolyl)-1,4-diazabutadienes (*x=ortho, para*) were also prepared, but the luminescence yields were very low, due to the luminescence quenching which was induced by a strong ligand-to-metal charge transfer. The inclusion of the water complex in permethylated γ -cyclodextrin (γ -CD) and the 2,2'-bipyridine complex in β -cyclodextrin (β -CD) allowed the influence of the type of cyclodextrin on the photoluminescence properties to be studied. To further understand the luminescence behaviour of the previous compounds, the gadolinium analogues were prepared and characterised.

The structures of ferrocenyldimethylsilane oligomers, namely diferrocenyldimethylsilane (dimer) and 1,1'-bis(ferrocenyl-dimethylsilyl)ferrocene (trimer), were studied by computer simulation. The inclusion compounds of these oligomers in β - and γ -cyclodextrin were prepared and characterised by solid state techniques. For comparison, the corresponding inclusion compounds with ferrocene were also prepared.

The results from computer simulations and from powder X-ray diffraction data allowed the packing modes determination of some of the prepared inclusion compounds to be determined. Thus, the dimer is included in a box formed by 2 β -CD molecules, and the trimer is included in a 1-to-3 ratio in the channels formed by the γ -CD molecules.

Índice

Lista de abreviaturas	11
Artigos publicados.....	13
1. Introdução geral.....	15
Resumo.....	16
1. Propriedades Espectroscópicas de Eu(III).....	17
2. β -dicetonas e β -dicetonatos.....	23
3. Ciclodextrinas.....	28
4. Simulação computacional.....	33
5. Linhas orientadoras do trabalho.....	38
6. Bibliografia.....	38
2. Estudo de complexos de európio(III) e gadolínio(III) com ligandos do tipo β-dicetonato e aminas aromáticas.....	47
Resumo.....	48
1. Introdução.....	49
2. Resultados e discussão.....	50
2.1. <i>Síntese e caracterização</i>	50
2.2. <i>Estudos de fotoluminescência</i>	57
3. Conclusões.....	63
4. Bibliografia.....	64
3. Estudos espectroscópicos de complexos de európio(III) e gadolínio(III) com ligandos do tipo β-dicetonato e diazabutadieno.....	67
Resumo.....	68
1. Introdução.....	69
2. Resultados e discussão.....	70
2.1. <i>Síntese e análise termogravimétricas</i>	70
2.2. <i>Simulação Computacional e espectros vibracionais</i>	71
2.3. <i>Estudos de fotoluminescência</i>	73
3. Conclusões.....	79
4. Bibliografia.....	79
4. Inclusão de compostos β-dicetonato de európio(III) em ciclodextrinas.....	81
Resumo.....	82
1. Introdução.....	83
2. Resultados e discussão.....	84
2.1. <i>Inclusão de $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot \text{Bipy}$ em $\beta\text{-CD}$</i>	84
2.2. <i>Inclusão de $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $\gamma\text{-CD}$ e TRIMEG</i>	86
2.3. <i>Estudos de fotoluminescência de $\beta\text{-CD} \cdot \text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot \text{Bipy}$</i>	88
2.4. <i>Estudos de fotoluminescência de compostos de inclusão de $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</i>	90
3. Conclusões.....	93
4. Bibliografia.....	93
5. Formação do complexo de inclusão de diferrocenildimetilsilano com ciclodextrina-β.....	95
Resumo.....	96
1. Introdução.....	97
2. Resultados e discussão.....	98
2.1. <i>Síntese e caracterização</i>	98
2.2. <i>Simulação computacional</i>	102

3. Conclusões.....	107
4. Bibliografia.....	107
6. Estudo experimental e teórico da inclusão do oligo(ferrocenildimetilsilano) trimérico em ciclodextrina-β	111
Resumo.....	112
1. Introdução.....	113
2. Resultados e discussão.....	114
2.1. Síntese e caracterização.....	114
2.2. Simulação computacional	118
3. Conclusões.....	122
4. Bibliografia.....	122
7. Inclusão dos oligo(ferrocenildimetilsilano) dimérico e trimérico em ciclodextrina-γ	125
Resumo.....	126
1. Introdução.....	127
2. Resultados e discussão.....	128
3. Conclusões.....	134
4. Bibliografia.....	134
Considerações Finais.....	137
Parte experimental	141
1. Técnicas de caracterização.....	142
2. Materiais utilizados.....	144
3. Simulação computacional	158

Lista de abreviaturas

ADN	ácido desoxirribonucleico
A. E.	análise elementar
ass	vibração assimétrica
Bipy	2,2'-bipiridina
Bpym	2,2'-bipirimidina
br	banda larga em RMN ou IV (de <i>broad</i>)
BSSE	erro da sobreposição das bases (de <i>basis set superposition error</i>)
Bu ^t	<i>ter</i> -butilo
B3-LYP	potencial de permuta de Becke com 3 parâmetros e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr
CD	ciclodextrina
CEP-4G	base mínima com potenciais eficazes de Stevens Basch e Krauss
COT	dianião do ciclooctatetrienio
Cp	ciclopentadienilo
CP-MAS	polarização cruzada com rotação segundo o ângulo mágico (de <i>cross polarization with magic angle spinning</i>)
DAB	1,4-diazabutadieno
DBM	Dibenzoil-metanato ou 1,3-difenil-propano-1,3-dionato
DIMEB	hexaquis-2,3-di-O-metil-ciclodextrina-β
DMF	dimetilformamida
DMSO	sulfóxido de dimetilo
d	doblete em RMN
DFT	teoria do funcional de densidade (de <i>density functional theory</i>)
DPM	dipivaloil-metanato ou 2,2,6,6-tetrametil-heptano-3,5-dionato
Et	etilo
Fc	ferrocenilo
Flu	fluorenilo
FOD	1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-dionato
Pr ⁱ	<i>iso</i> -propilo
HF	(método de) Hartree-Fock
HFC	heptafluorobutiril-D-canforato
Ind	indenilo
IV	(espectroscopia de) infravermelho
k_r	probabilidade de transição radiativa
k_{nr}	probabilidade de transição não radiativa
LanL2DZ	base de funções de valência dividida com potenciais eficazes
LanL2MB	base de funções mínima com potenciais eficazes
m	banda média em IV
m	múltiplo em RMN
Me	metilo
MM	mecânica molecular
MQ	mecânica quântica
naphth	naftilo
NTA	1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetato
ONIOM	método híbrido de MM e MQ (<i>de our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics</i>)
Phen	1,10-fenantrolina

ppm	partes por milhão
Py	piridina
q	eficiência quântica
RAMEB	ciclodextrina- β metoxilada aleatoriamente (de <i>random metoxilated β-cyclodextrin</i>)
RMN	ressonância magnética nuclear
s	singuleto em RMN
s	banda forte em IV (de <i>strong</i>)
SCF	campo autocoerente (de <i>self consistent field</i>)
sh	ombro em IV (de <i>shoulder</i>)
sim	vibração simétrica
STO-3G	Base de funções mínimas do tipo de Slater com 3 gaussianas (de <i>Slater Type Orbital</i>)
t	triplete em RMN
T. A.	temperatura ambiente
TFC	trifluoroacetil-D-canforato
TGA	análise termogravimétrica (de <i>termogravimetric analysis</i>)
THF	tetra-hidrofurano
TMS	tetrametilsilano
TOPO	óxido de trioctilfosfina
TRIMEA	hexaquis-2,3,6-tri-O-metil-ciclodextrina- α
TRIMEB	heptaquis-2,3,6-tri-O-metil-ciclodextrina- β
TRIMEG	octaquis-2,3,6-tri-O-metil-ciclodextrina- γ
TTA	1-tenoíl-3,3,3-trifluoroacetato
UV-Vis	(espectroscopia de) ultravioleta-visível
vs	banda muito forte em IV (de <i>very strong</i>)
w	banda fraca em IV (de <i>weak</i>)
α -CD	ciclodextrina- α
β -CD	ciclodextrina- β
β -dik	β -dicetonato
γ -CD	ciclodextrina- γ
δ	desvio químico em RMN
$\tilde{\nu}$	número de onda
τ	tempo de vida

Artigos Publicados

O trabalho descrito nesta tese permitiu a escrita dos seguintes artigos:

1. Modification of the luminescence properties of a europium(III) tris(β -diketonate) complex by inclusion in γ -cyclodextrin and 2,3,6-trimethyl- γ -cyclodextrin

José A. Fernandes, Susana S. Braga, Rute A. Sá Ferreira, Martyn Pillinger, Luís D. Carlos, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S. Gonçalves. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* (submetido).

2. β -Cyclodextrin inclusion of europium(III) tris(β -diketonate)-bipyridine

José A. Fernandes, Susana S. Braga, Martyn Pillinger, Rute A. Sá Ferreira, Luís D. Carlos, Alan Hazell, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S. Gonçalves. *Polyhedron* (on line).

3. Experimental and Theoretical Study of the Encapsulation of a Linear Oligo(ferrocenylsilane) Trimer with β -cyclodextrin

José A. Fernandes, Sérgio Lima, Susana S. Braga, Martyn Pillinger, José E. Rodríguez-Borges, Paulo Ribeiro-Claro, José J. C. Teixeira-Dias, Isabel S. Gonçalves. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2005) 4729.

4. Structural and spectroscopic investigation of tris- β -diketonate lanthanide(III) complexes containing heterocyclic amines

J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves. *Journal of Luminescence* 113 (2005) 50.

5. Emission quantum yield of a europium (III) tris- β -diketonate complex bearing a 1,4-diaza-1,3-butadiene: Comparison with Theoretical Prediction

L. D. Carlos, J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro. *Chemical Physics Letters* 413 (2005) 22.

6. Inclusion complex formation of diferrocenyldimethylsilane with β -cyclodextrin

J. A. Fernandes, S. Lima, S. S. Braga, P. Ribeiro-Claro, J. E. Rodriguez-Borges, C. Teixeira, M. Pillinger, J. J. C. Teixeira-Dias, I. S. Gonçalves. *Journal of Organometallic Chemistry* 690 (2005) 4801.

7. Inclusion complexation of dimeric and trimeric oligo(ferrocenyl-dimethylsilanes) with γ -cyclodextrin

José A. Fernandes, Sérgio Lima, Susana S. Braga, Martyn Pillinger, Paulo Ribeiro-Claro, José E. Rodriguez-Borges, André D. Lopes, José J. C. Teixeira-Dias, Isabel S. Gonçalves. *Organometallics* 24 (2005) 5673.

8. Spectroscopic studies of europium(III) and gadolinium(III) tris- β -diketonate complexes with diazabutadiene ligands

J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2004) 3913.

CAPÍTULO 1

Introdução Geral

Resumo

O presente capítulo refere-se aos temas abordados nesta tese, nomeadamente as propriedades espectroscópicas do Eu(III), os ligandos β -dicetonatos, as ciclodextrinas e a simulação computacional.

A primeira secção refere-se às propriedades espectroscópicas do Eu(III), relacionando a distribuição dos níveis de energia com as transições observadas. Introduz-se uma lista de compostos de európio que normalmente são luminescentes e explicam-se alguns parâmetros importantes na descrição das propriedades de luminescência. De seguida descrevem-se as β -dicetonas, dando ênfase à sua variedade estrutural e capacidade de coordenação aos metais através da formação de β -dicetonatos. Descrevem-se os tris- e tetraquis- β -dicetonatos de európio e a sua utilidade como reagentes de desvio em RMN e outras aplicações práticas na vida corrente. As ciclodextrinas são apresentadas, bem como as suas variadas modificações ao nível da substituição de átomos de hidrogénio por outros grupos. A formação de complexos de inclusão é discutida e descrevem-se as possíveis estruturas de estado sólido. Introduzem-se também algumas noções sobre os métodos de simulação computacional no que diz respeito à comparação entre os métodos e a explicação de alguns conceitos relevantes do aspecto prático das simulações computacionais.

1. Propriedades espectroscópicas dos compostos de Eu(III)

Uma propriedade dos lantanídeos que se destaca é a sua fotoluminescência¹, que se caracteriza por espectros com bandas de emissão muito estreitas. Esta propriedade pode ser usada na preparação dos elementos luminescentes (luminóforos) de raios catódicos que são usados nos monitores de televisão. Assim, o luminóforo que emite a cor vermelha em monitores de televisão é o composto Y_2O_3 dopado com uma percentagem de európio próxima de 3%².

A configuração do estado fundamental do ião Eu(III) é $[Xe] 4f^6$. A partir desta configuração podem existir transições f-d e transições de transferência de carga que, em ambos os casos, ocorrem normalmente abaixo dos 250 nm. Assim, em primeira aproximação, a contribuição destas transições pode ser posta de parte, quando se estudam as propriedades espectroscópicas desse ião na zona do UV-Visível. Pode dizer-se assim, que a descrição dos espectros dos lantanídeos na zona referida, passa quase exclusivamente pelo estudo das transições f-f.

Na ausência de qualquer interacção, o grau de degenerescência do estado fundamental, que consiste em distribuir 6 electrões em 14 orbitais, tendo em conta o spin, chega ao número de 3003 para o ião de Eu(III). No entanto, esta degenerescência é levantada pelas interacções repulsivas entre electrões e pelas interacções de spin-órbita, que originam níveis espectroscópicos representados pelos termos $(2S+1)\Gamma_J$, onde $\Gamma = S, P, D, F, \dots$ está relacionado directamente com o número quântico orbital (L), S é o número quântico de spin e J é o número quântico de momento angular total. O termo do estado fundamental pode ser encontrado pelo uso das regras de Hund, que demonstram que 7F_0 é o termo que representa o estado fundamental do Eu(III). Só por estudos teóricos se pode saber ao certo qual é o primeiro estado excitado, que no caso do Eu(III) é o termo 5D_0 .

Ao colocar o átomo de lantanídeo num ambiente químico, a simetria esférica do ião livre é destruída pelo campo assimétrico gerado por esse ambiente químico. Este campo denominado por campo de ligandos origina o aparecimento de subníveis, denominados por níveis de Stark e cujo número depende da geometria em volta do metal. No ambiente químico de mais baixa simetria o número de componentes de Stark atinge o número máximo de $2J+1$.

Dada a natureza interna das orbitais f, estas encontram-se relativamente isoladas de interacções com elementos externos ao átomo de lantanídeo, como a presença de ligandos. Por isso, tanto a largura das bandas das transições entre orbitais f, como a distância entre os subníveis de Stark é geralmente muito reduzida, ao contrário do que acontece com os elementos da transição principal, onde as orbitais d são bastante influenciadas pela presença dos ligandos. Além dos desdobramentos descritos, poderá existir um acoplamento com níveis vibracionais, dos quais resultam os chamados níveis vibrónicos, que geralmente produzem sinais muito pouco intensos. Na Figura 1.1 está representado o diagrama de níveis de energia para o Eu(III).

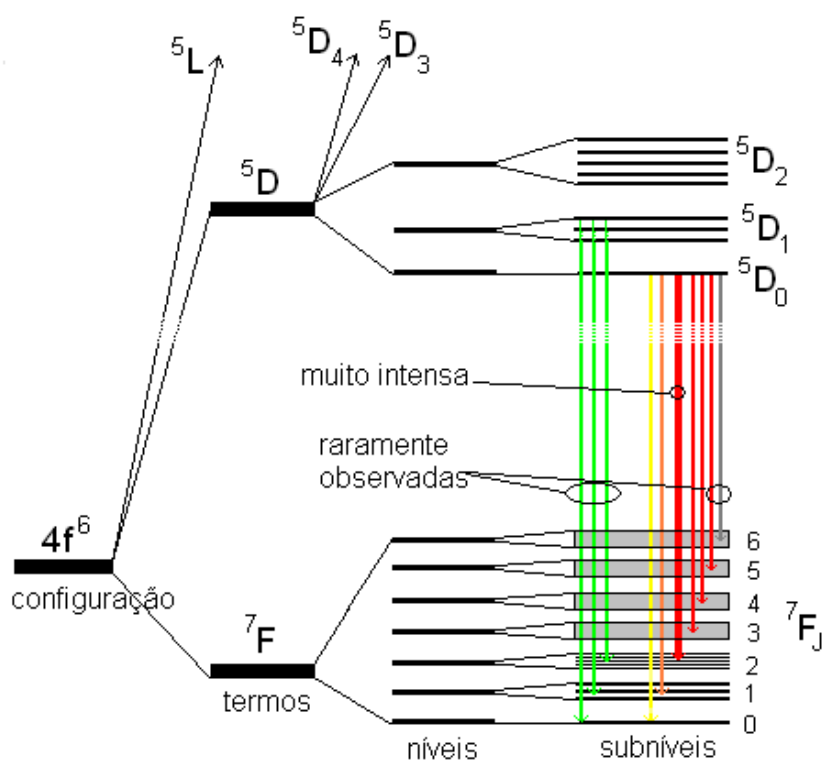


Fig.1.1.Níveis energéticos do ião Eu(III). Estão assinaladas as transições observadas e respectivas cores (a cinzento, transição no IV).

Recorrendo à mecânica quântica conclui-se que as transições entre os vários níveis podem dar-se através do uso de dois operadores diferentes, o operador dipolo eléctrico e o operador dipolo magnético. Partindo da regra de selecção de Laporte que exige uma variação do número quântico l , pode-se dizer que as transições de dipolo eléctrico entre as orbitais f são proibidas. No entanto, a interacção com o campo de ligandos e os níveis vibrónicos permite uma pequena mistura com orbitais de paridade diferente, induzindo

assim, transições com uma pequena intensidade. No caso do Eu(III) as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$ dão-se por este processo. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é uma transição hipersensível, visto que a sua intensidade é bastante sensível ao ambiente químico que rodeia o átomo de európio. O operador dipolo magnético origina normalmente transições de muito fraca intensidade, mesmo para transições permitidas para este dipolo, como é o caso das transições entre orbitais f. A intensidade deste tipo de transições é insensível ao ambiente químico, tornando-as padrões internos de comparação entre intensidades, como é o caso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do Eu(III). Outros parâmetros que caracterizam a luminescência são os tempos de vida e o rendimento quântico. Os tempos de vida do nível 5D_0 do Eu(III) dependem do estado de agregação e da existência ou não de moléculas de água na vizinhança do metal. Assim os tempos de vida podem variar de 0,1 ms em soluções aquosas até cerca de 6 ms no estado sólido.

As propriedades fotofísicas das substâncias luminescentes podem ser estudadas através do uso de várias técnicas espectroscópicas. Estas técnicas permitem os estudos de absorção, de excitação e de emissão, combinados com a variação do estado de agregação ou a variação de temperatura. Os espectros de absorção consistem em medir a absorção de luz ao longo de um intervalo de comprimentos de onda. Um espectro de absorção de um composto de európio do tipo dos compostos estudado neste trabalho exhibe essencialmente a banda de absorção dos ligandos e, nalguns casos, os picos de absorção $^5D_{0,1} \leftarrow ^7F_J$ (Figura 1.2).

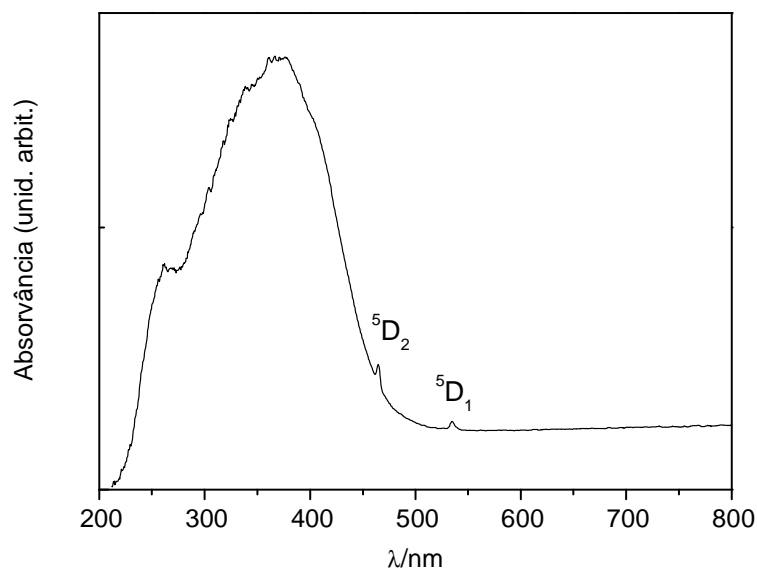


Fig.1.2. Espectro de absorção de um composto de európio (composto 2, 2º capítulo).

Nos espectros de emissão (Figura 1.3) excita-se a amostra a um determinado comprimento de onda, geralmente na banda de absorção mais intensa dos ligandos e segue-se a emissão num determinado intervalo de comprimentos de onda. Se a transferência de energia dos ligandos para o metal for eficiente, só os picos de emissão correspondentes às transições entre orbitais f são observados.

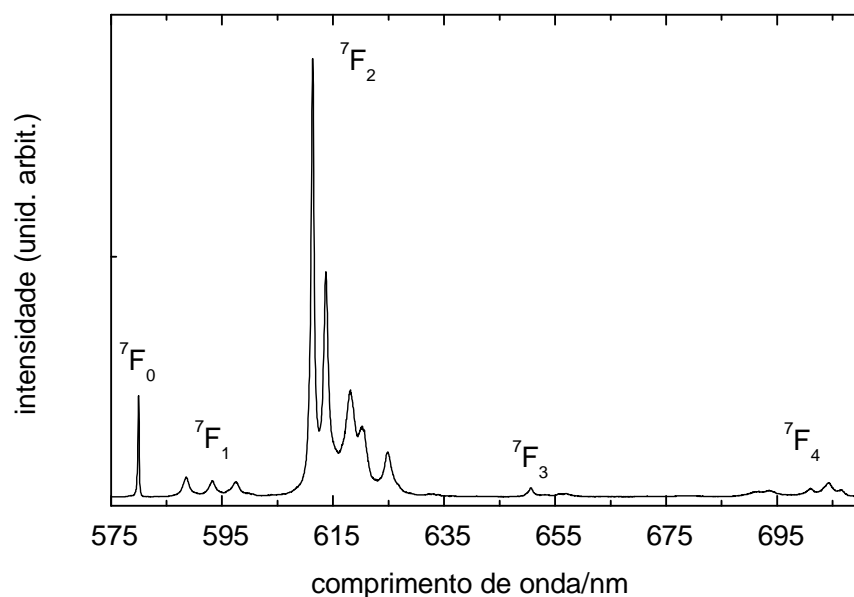


Fig.1.3. Espectro de emissão de um composto de európio (composto 4, 2º capítulo).

Dada a baixa absortividade molar dos iões de lantanídeos ($\approx 1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a sua excitação tem de ser por via indirecta, através do chamado efeito de antena que consiste em coordenar ligandos que absorvam a energia e a transfiram ao metal. Esses ligandos, mono ou polidentados, consistem numa combinação de aminas aromáticas³⁻¹⁷, ácidos carboxílicos¹¹⁻²², amidas^{10,23}, polioxometalatos^{24,25}, ou ainda β -dicetonatos que estão descritos detalhadamente noutra secção deste capítulo. Existem também materiais inorgânicos densos²⁶⁻³⁴ e porosos³⁵⁻³⁹, bem como uma variedade de materiais compósitos, onde o európio existe como dopante⁴⁰⁻⁴³. Apresentam-se alguns exemplos de compostos luminescentes de európio na Figura 1.4.

Quando o ião de Eu(III) está rodeado por ligandos, estes modificam ligeiramente os valores da energia das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$. O desvio para o vermelho da energia destas transições, em relação ao metal livre, pode ser relacionado com o número e tipo de ligandos, através do denominado efeito nefelauxético. De facto, já foram apresentadas

equações fenomenológicas expressando o efeito nefelauxético para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ numa larga série de compostos de Eu(III)^{44,45}.

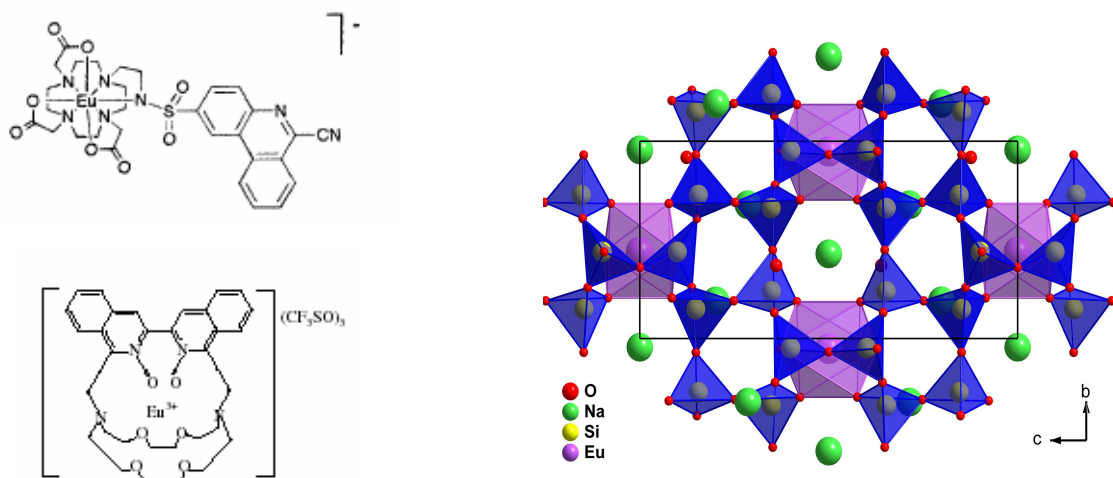


Fig.1.4. Exemplo de dois complexos de európio e de um material microporoso luminescentes^{22,39,46}.

Se existe baixa simetria em torno do metal, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ desdobra-se em três componentes de Stark, podendo discutir-se o potencial de interação entre os ligandos mais próximos e o centro metálico. A partir deste desdobramento máximo, a contribuição $k = 2$ do campo cristalino, N_v , é estimada usando métodos desenvolvidos por Auzel, Malta *et al.*^{47,48}, que permitem calcular teoricamente N_v a partir dos parâmetros de campo cristalino $B_{k,q}$. A partir do valor de N_v pode-se estimar o intervalo, ΔE , entre a menor ($E_{<}$) e a maior ($E_{>}$) das energias das componentes de Stark da transição referida. No caso particular da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para compostos de Eu(III) o intervalo referido é dado pela Equação 1.1 onde a constante 0,2875 foi retirada das tabelas de Carnall *et al.*⁴⁹ e representa os elementos de matriz reduzidos do operador $C^{(k)}$ da transição.

$$\Delta E = N_v \sqrt{\frac{0,2875}{\pi(2 + a^2)}} \quad (1.1)$$

O parâmetro a é uma medida da assimetria do tripleto de Stark e é dado pela expressão

$$a = \left| \frac{\Delta E/2 - (E_a - E_{<})}{\Delta E/2} \right| \quad (1.2)$$

onde E_a é a energia da componente de Stark intermédia, sendo igual a 0 quando o tripleto é perfeitamente simétrico.

A partir dos dados de decaimento e da medida de intensidades do espectro de luminescência pode-se estimar a eficiência, q , do estado excitado 5D_0 do európio. Considerando a divisão dos processos essencialmente envolvidos na desocupação do estado 5D_0 em radiativos e não-radiativos, q pode ser definida por⁵⁰⁻⁵⁴

$$q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (1.3)$$

onde k_r e k_{nr} correspondem às probabilidades das transições radiativas e não-radiativas, respectivamente. A determinação experimental de q envolve a determinação de k_r e k_{nr} . A partir da determinação do tempo de vida, τ_{exp} , da espécie luminescente obtém-se $(k_r + k_{nr}) = 1/\tau_{\text{exp}}$. A probabilidade de transição radiativa pode ser estimada pela seguinte proporcionalidade⁵¹⁻⁵⁵:

$$k_r \propto \sum_J \frac{S_J}{E_J} \quad (1.4)$$

onde S_J é a área correspondente a cada uma das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e E_J a energia associada a essas transições. Como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ não depende do campo de ligandos local, esta pode ser usada como referência para todo o espectro. O quociente de proporcionalidade, A , depende do coeficiente de emissão espontânea de Einstein e do índice de refração da substância, e tem um valor médio geralmente aceite⁵⁶ de 50 s^{-1} . Assim,

$$k_r = A \frac{E_I}{S_I} \sum_J \frac{S_J}{E_J} \quad (1.5)$$

A eficiência de transferência energética dos ligandos para o átomo de európio depende obviamente dos níveis de energia dos respectivos ligandos. Esses níveis são, geralmente, o estado de singuleto (S_1) e de tripleto (T_1), sendo este último o que transfere energia para os estados do metal. A energia destes níveis singuleto e tripleto é medida ao estudar, respectivamente, a absorção e as propriedades de luminescência de complexos de gadolínio isoestruturais dos compostos de outros lantanídeos. O uso de gadolínio como

metal de substituição deriva do facto de se acreditar que a substituição por gadolínio não afecta os estados do ligando, e por outro lado, como os níveis excitados do Gd(III) estão acima dos níveis dos ligandos, as propriedades de luminescência derivam exclusivamente dos níveis dos ligandos (Figura 1.5). A energia do nível S_1 é obtida do espectro de absorção à temperatura ambiente, assumindo que o extremo da absorção corresponde à transição $0 (S_0) \rightarrow 0 (S_1)$. A emissão larga e de longa duração geralmente produzida por compostos de Gd(III) com excitação UV a baixas temperaturas é atribuída à fosforescência do estado T_1 , que é então determinada ao considerar o comprimento de onda de emissão mais baixo (transição $0 \rightarrow 0$). Este procedimento experimental é baseado no facto que os níveis excitados do Gd(III) têm energias muito maiores que as energias típicas dos estados tripleto do ligando, impedindo, assim, os processos de transferência de energia existentes entre o ligando e os outros lantanídeos.

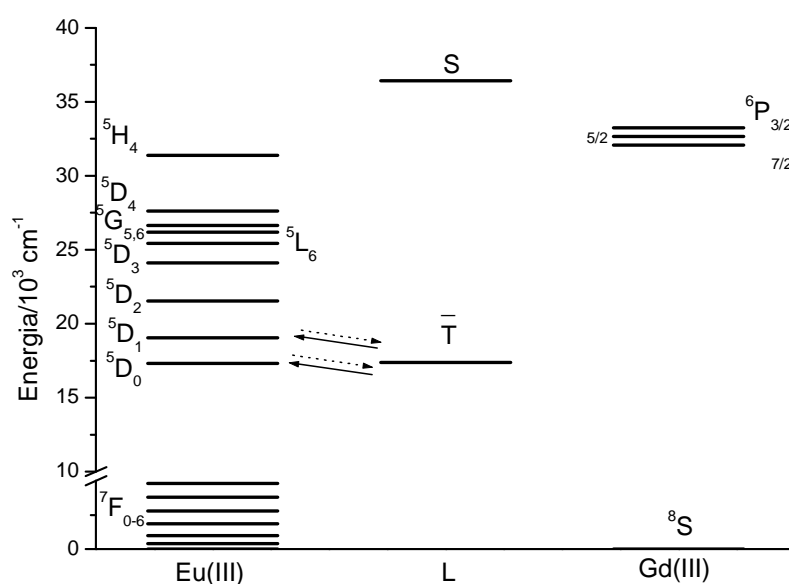
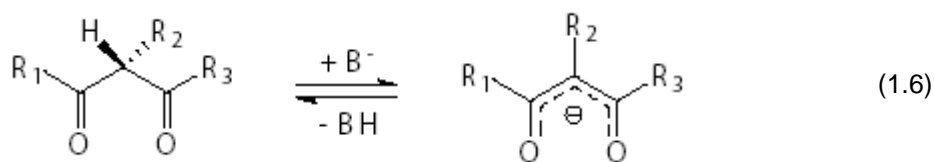


Fig.1.5. Níveis de energia do Eu(III), do Gd(III) e de um ligando genérico.

2. β -dicetonas e β -dicetonatos

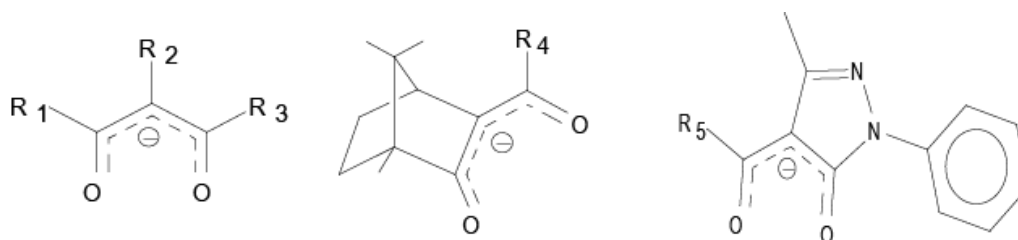
As β -dicetonas, cuja fórmula geral é indicada na equação 1.6, são compostos com um protão ácido que, depois de removido, formam compostos chamados β -dicetonatos. Estes β -dicetonatos funcionam como bons ligandos quelantes.



Dos ligandos, o mais conhecido é o acetilacetato (acac). Além do acac existe uma grande variedade de β -dicetonatos, dos quais, alguns dos que formam compostos com o európio encontram-se descritos na Tabela 1.1.

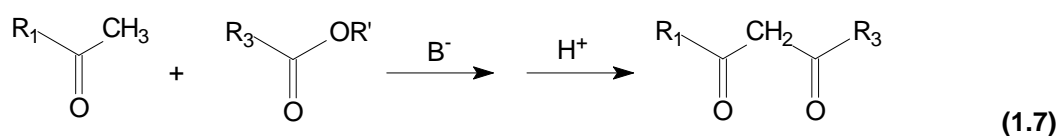
Tabela 1.1. Alguns β -dicetonatos que formam compostos de európio [se $\text{R}_2=\text{H}$, está omitido]

Abreviatura	Fórmula	Ref.	Abreviatura	Fórmula	Ref.
acac ou AA	$\text{R}_1=\text{R}_3=\text{Me}$	57	HFC	$\text{R}_4=\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	58
acacF ₇	$\text{R}_1=\text{R}_3=\text{CF}_3$, $\text{R}_2=\text{F}$	59	MHD	$\text{R}_1=\text{Me}$, $\text{R}_3=\text{Bu}^i$	60
butac	$\text{R}_1=\text{Me}$, $\text{R}_3=\text{Pr}^i$	61	NTA	$\text{R}_1=2\text{-naftilo}$, $\text{R}_3=\text{CF}_3$	62
BTA	$\text{R}_1=\text{Ph}$, $\text{R}_3=\text{CF}_3$	63	Q _F	$\text{R}_5=\text{CF}_3$	64
DBM	$\text{R}_1=\text{R}_3=\text{Ph}$	65	Q _L	$\text{R}_5=\text{CH}_2\text{Ph}$	64
DMH	$\text{R}_1=\text{R}_3=\text{Bu}^i$	66	Q _O	$\text{R}_5=2\text{-furilo}$	64
DPM	$\text{R}_1=\text{R}_3=\text{Bu}^t$	67	Q _S	$\text{R}_5=2\text{-tienilo}$	64
FOD	$\text{R}_1=\text{Bu}^t$, $\text{R}_3=\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	57	TFC ou facam	$\text{R}_4=\text{CF}_3$	68
HFA ou hfacac	$\text{R}_1=\text{R}_3=\text{CF}_3$	69	TTA	$\text{R}_1=2\text{-tienilo}$, $\text{R}_3=\text{CF}_3$	69



Esquema. 1.1

Na Equação 1.7 está representada a síntese geral de β -dicetonas. Esta é geralmente feita por uma variação da condensação de Claisen de uma cetona com um éster, usando uma base forte como NaH ou NaOEt para desprotonar a cetona.



Outros métodos de síntese envolvem a adição de aldeídos a diazometilcetonas usando SnCl_2 como catalisador⁷⁰, de cloretos de acilo com enolatos de metal⁷⁰, ou outros métodos específicos para determinadas β -dicetonas⁷¹.

As β -dicetonas podem servir como intermediárias na síntese de alguns compostos. Assim, o próton ácido das β -dicetonas pode ser substituído por alquilos⁷⁰, aminas⁷² e selenetos⁷³. A oxidação electroquímica em presença de trifetilfosfina produz um cátion fosfónio estável⁷². A adição de MeSO_2N_3 quebra uma das ligações $\text{CH}-\text{CO}$ produzindo α -diazocetonas. As β -dicetonas são intermediários da síntese de pirazoles⁷⁴ e iões 1,2-ditiólio⁷². Alguns dos compostos referidos neste parágrafo encontram-se representados na Figura 1.6.

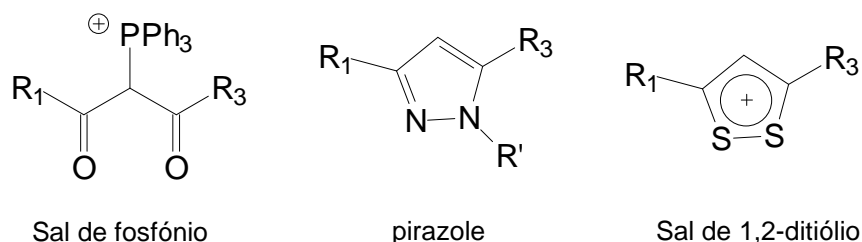


Fig.1.6. Alguns dos compostos provenientes da reactividade das β -dicetonas^{72,74}

As β -dicetonas coordenam-se a praticamente todos os metais^{71,75-89}, incluindo os lantanídeos e actinídeos⁸⁹⁻⁹⁹. Destes, destacam-se os compostos de térbio e de európio dadas as suas propriedades de luminescência^{1,2,100,101}, e os de praseodímio, érbio e também de európio pelas suas propriedades magnéticas¹⁰²⁻¹⁰⁴.

Actualmente a síntese de um tris- β -dicetonato de európio hidratado de fórmula geral $\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é feita através da reacção da β -dicetona com uma base e um sal de európio hidratado^{65,69,105}. O solvente da reacção é geralmente uma mistura de água e etanol, e a ordem da adição dos reagentes e a temperatura da reacção são dependentes da β -dicetona usada. O controlo das condições reaccionais e o uso de excesso de β -dicetona e de base pode levar à síntese de sais de europato $\text{X}[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_4]$, com X sendo geralmente sódio, potássio ou uma base azotada^{62,69,105-107}. O número de águas de hidratação é bastante dependente do β -dicetonato em questão⁶⁹. As moléculas de água de hidratação podem ser substituídas por outros ligandos monodentados como dialquilsulfóxidos^{52,108,109}, óxidos de fosfina^{59,105,110}, piridinas¹⁰⁹⁻¹¹², azoles⁵⁷, N-óxidos^{105,113,114}, DMF¹¹⁵, quinuclidina¹¹⁶ ou

ligandos polidentados como bupiridinas^{50,61,101,113,117}, fenantrolinas^{51,60,61,66,100,105,118-122}, piridilazoles^{57,123}, terpiridina^{105,124} e poliéteres¹²⁵⁻¹²⁸ (Figura 1.7). Também se podem sintetizar compostos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3$ por desidratação com P_2O_5 . No entanto estes compostos são geralmente instáveis¹⁰³. Quando os β -dicetonatos têm os substituintes R_1 e R_3 diferentes, se não houver impedimento estereoquímico, podem formar-se diferentes isômeros estruturais. No entanto, dada a labilidade dos ligandos não é possível o isolamento desses isômeros em solução. A variedade de conformações é observada nas estruturas cristalinas dos compostos referidos.

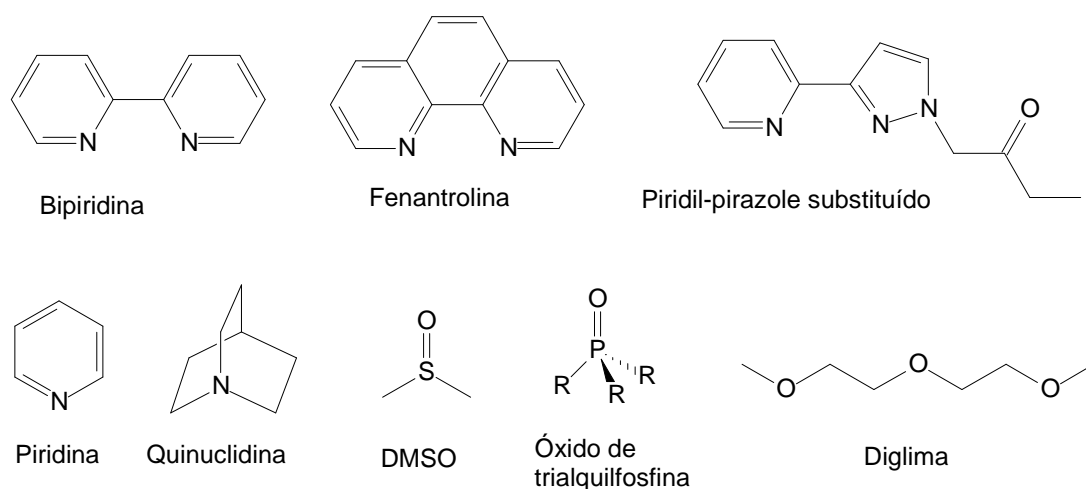


Fig.1.7. Alguns ligandos que podem substituir as águas de hidratação dos compostos tris- β -dicetonatos de európio.^{52,59,112,116,123,128} (DMSO: sulfóxido de dimetilo).

Alguns compostos de β -dicetonatos de európio são denominados como reagentes de desvio para ressonância magnética nuclear (RMN)^{102,104,129}. Este tipo de reagentes são, em regra, compostos paramagnéticos, que pela formação de aductos com o substrato, alteram os desvios químicos de RMN de modo a alargar a distribuição de sinais ao longo da escala de desvios químicos, evitando sobreposição de sinais. A comparação dos sinais do composto puro com o aducto, pode ser feita pela obtenção de espectros a várias concentrações de reagente de desvio, em proporções inferiores à estequiométrica. A relação observada entre o desvio induzido pela formação do aducto e concentração do reagente de desvio é geralmente muito próxima da linear. O desvio para um determinado núcleo é considerado como a soma de duas componentes, nomeadamente, a componente de interacção magnética dipolar, e a componente de contacto. A primeira das componentes tem uma variação espacial conhecida, e a segunda é proporcional à densidade de spin

desemparelhado em torno de cada núcleo que, na maior parte dos casos, diminui bastante com o número de ligações que separam cada núcleo do átomo paramagnético. O paramagnetismo do ião Eu(III) não é devido ao estado fundamental, 7F_0 , que é diamagnético, mas sim a alguns dos seus primeiros estados excitados, $^7F_{1-3}$. Estes estados excitados são acessíveis termicamente, fazendo com que os compostos de európio exibam algum paramagnetismo. O primeiro β -dicetonato de európio descrito como reagente de desvio, foi o $\text{Eu}(\text{DPM})_3 \cdot 2\text{Py}^{111}$ em 1969. Outros β -dicetonatos usados como reagentes de desvio são o $\text{Eu}(\text{DPM})_3 \cdot 2\text{L}$ e o $\text{Eu}(\text{FOD})_3 \cdot 2\text{L}$, onde L é geralmente água ou qualquer ligando lábil, visto que se pretende que se forme um aducto. Existem também reagentes de desvio quirais, tais como $\text{Eu}(\text{HFC})_3 \cdot 2\text{L}$ ou $\text{Eu}(\text{TFC})_3 \cdot 2\text{L}^{68,102,129,130}$, que têm a utilidade acrescida de diferenciar os espectros dos enantiómeros existentes em misturas racémicas.

Os β -dicetonatos de európio também são bons compostos luminescentes. A luminescência é maior se os substituintes forem uma combinação de anéis aromáticos e perfluoroalquilos. A descrição das propriedades de luminescência destes compostos não é diferente da de outros compostos de európio, pelo que este assunto não será desenvolvido nesta secção (ver secção anterior). Actualmente existem algumas aplicações práticas envolvendo a luminescência dos compostos referidos, nomeadamente no material fluorescente das notas de Euro¹³¹, como sensores de temperatura¹³² e na detecção de impressões digitais^{133,134} (Figura 1.8).

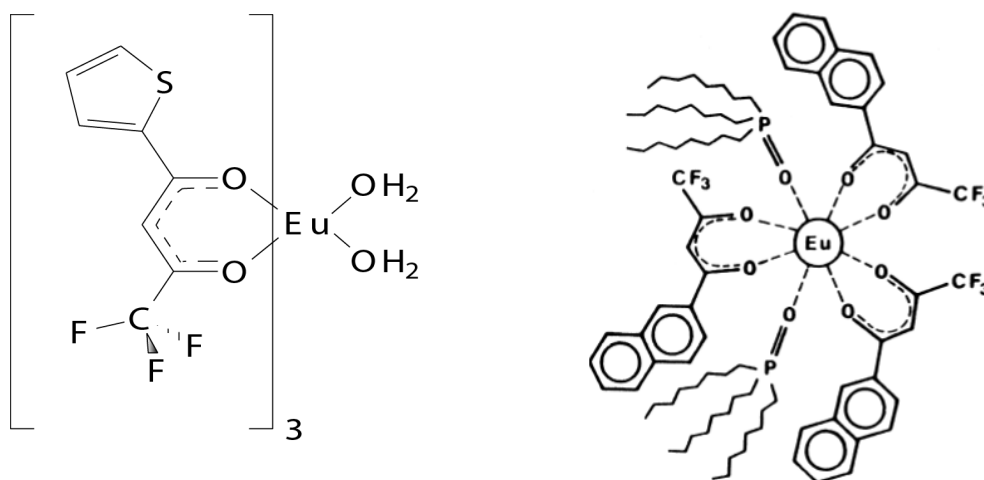


Fig.1.8. Compostos de európio usados na revelação de impressões digitais $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2(\text{TOPO})^{133}$.

3. Ciclodextrinas

As ciclodextrinas (CD) são produtos naturais da degradação bacteriana do amido pela enzima ciclodextrinaglicosiltransferase¹³⁵ e são compostos cíclicos com seis ou mais unidades de glucopirranose interligadas por ligações glicosídicas α -1,4. As ciclodextrinas mais vulgares são as ciclodextrinas normalmente designadas por α -CD, β -CD, γ -CD, que são constituídas por seis, sete e oito unidades de glucopirranose, respectivamente. Estas ciclodextrinas assumem uma forma de cone truncado, com uma cavidade apolar no seu interior, em que os grupos hidroxilo se encontram todos virados para fora.

Tabela 1.2. Algumas características das ciclodextrinas primitivas

	α -CD	β -CD	γ -CD
nº de unidades de glicose	6	7	8
Massa molecular (g/mol)	973	1135	1297
Diâmetro da cavidade (Å)	4,7-5,3	6,0-6,6	7,5-8,3
Profundidade da cavidade (Å)	7,9	7,9	7,9
Volume da cavidade (mL/mol)	174	262	472

A estrutura molecular geral das ciclodextrinas primitivas encontra-se exposta na Figura 1.9, acompanhada pela representação esquemática normalmente usada. A numeração dos átomos de carbono também está representada.

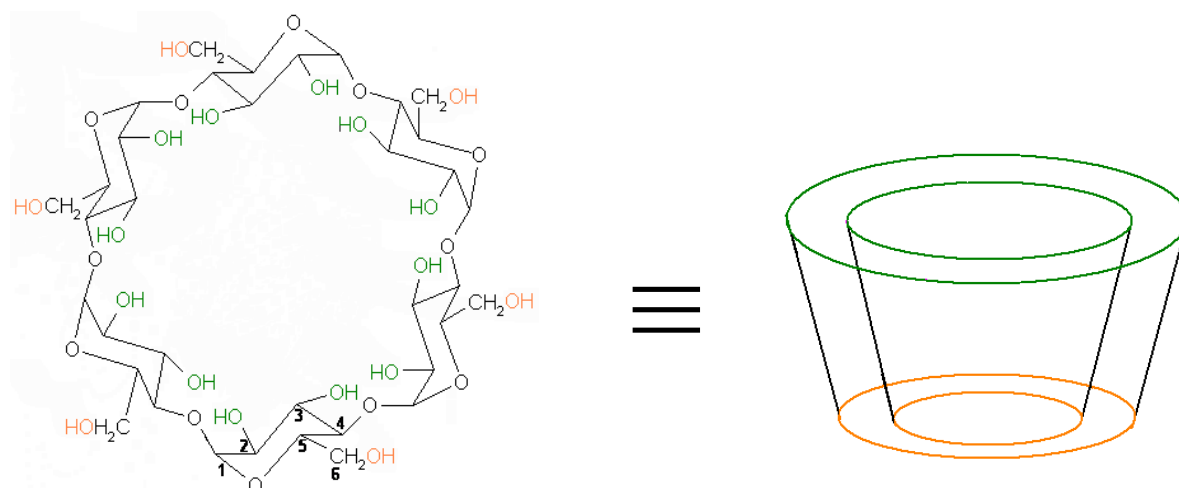


Fig.1.9. Fórmula molecular da ciclodextrina- α , com numeração atômica e representação esquemática.

Os grupos hidroxilo ligados aos carbonos C-2 e C-3 encontram-se todos do lado mais aberto do cone. Estes estão geralmente ligados por pontes de hidrogénio através de ligações intramoleculares, tendo por isso, uma relativa inércia química. Do lado mais apertado estão localizados os chamados hidroxilos primários, que estão ligados ao C-6, e formam a parte mais hidrofílica da ciclodextrina. Os grupos hidroxilo podem ser substituídos por éteres, ésteres, aminas ou outros grupos¹³⁶. A substituição por éteres é uma das mais importantes, existindo, por exemplo, ciclodextrinas com os grupos hidroxilo substituídos por grupos metoxilo ou por grupos isopropoxilo¹³⁷. As ciclodextrinas podem ser parcial ou totalmente metoxiladas. No caso da substituição parcial, pode-se dar o exemplo da β -CD aleatoriamente substituída, designada por RAMEB (da sigla em inglês **random methoxilated β -cyclodextrin**). As ciclodextrinas completamente substituídas são a hexaquis-2,3,6-**tri-O-metil-ciclodextrina- α** , designada por TRIMEA, e as equivalentes TRIMEB e TRIMEG. Existem também algumas ciclodextrinas modificadas pela substituição de alguns hidroxilos secundários por fragmentos coordenantes^{136,138-142}, ou por inserção de espaçadores através da ruptura da ligação glicosídica^{143,144}. Algumas das ciclodextrinas modificadas estão representadas na Figura 1.10.

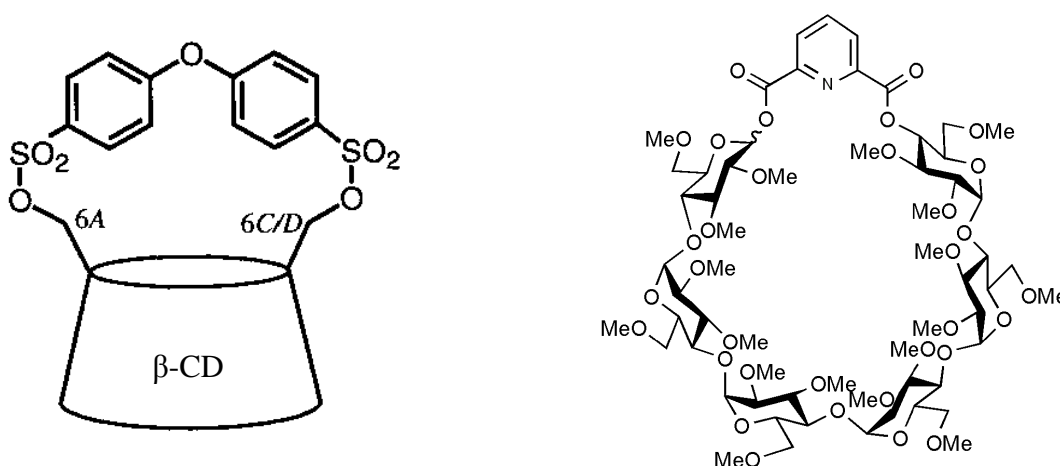


Fig.1.10. Algumas ciclodextrinas modificadas^{142,143}.

Das três ciclodextrinas nativas, a β -CD é a mais insolúvel em água, com solubilidade de 18 g/L à temperatura ambiente, enquanto que a α -CD e γ -CD têm solubilidades de 145 e 232 g/L. A solubilidade das ciclodextrinas varia bastante com a

temperatura e adição de outros solventes miscíveis com a água, nomeadamente metanol e etanol. Também são solúveis em solventes polares apróticos como piridina, DMSO e DMF¹³⁷. A solubilidade das ciclodextrinas alquiladas é maior que a das nativas em todos os solventes. Ao contrário das nativas, estas são também solúveis em THF e clorofórmio.

As ciclodextrinas são capazes de incluir uma variedade de compostos na sua cavidade, onde a ciclodextrina é denominada por hospedeiro e a substância que se inclui na cavidade da ciclodextrina é denominada por hóspede. A inclusão dá-se pela substituição das moléculas de água que se encontram na cavidade pelo hóspede, mas o mecanismo da inclusão ainda não está bem compreendido. Julga-se que a contribuição principal para a energia de inclusão seja a diferença energética entre as interacções desfavoráveis água-cavidade apolar, e a inclusão de compostos, onde as ligações de van der Waals hóspede-cavidade são mais fortes¹³⁷.

Para cada hóspede, existe uma ciclodextrina com tamanho mais apropriado para formar o complexo de inclusão. Assim, enquanto o tolueno forma compostos de inclusão estáveis com a α e β -CD, o naftaleno prefere as β e γ -CD e o antraceno só forma compostos de inclusão estáveis como a γ -CD¹³⁷. Assim, usando uma ciclodextrina apropriada é possível separar compostos que se assemelhem química e estruturalmente.

A síntese dos compostos de inclusão pode ser feita em graus muito diferentes de dissolução¹⁴⁵. O grau de dissolução pode variar desde reacções em solução até pastas húmidas com cerca de 20% de água. Se o hóspede for um líquido pode chegar-se ao limite de não usar outro solvente além do próprio hóspede. Nas sínteses em laboratório o método mais usado é a mistura dos compostos em solução. A temperatura usada e a proporção dos solventes é determinada de modo a que no início da reacção existam os dois reagentes em solução, e que por arrefecimento do meio reaccional haja precipitação do composto de inclusão.

Os hóspedes incluídos em ciclodextrinas são, na sua grande maioria, compostos orgânicos^{142,146-150}. Existem, também, alguns compostos de inclusão com sais inorgânicos^{137,151}, compostos de coordenação¹⁵²⁻¹⁵⁶ e compostos organometálicos¹⁵⁷⁻¹⁶⁶. Apresentam-se exemplos de representações esquemáticas de compostos de inclusão na Figura 1.11.

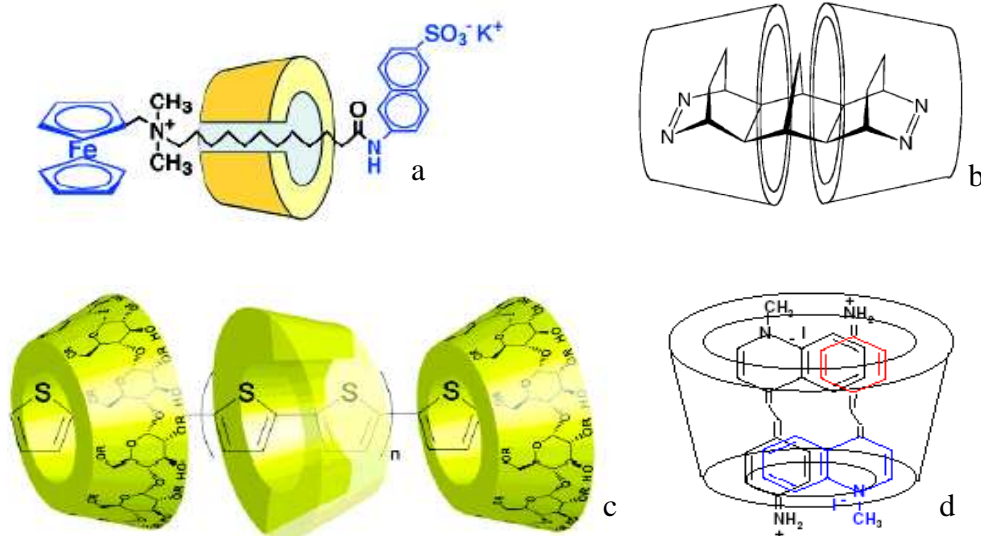


Fig.1.11. Exemplos de representação esquemática de compostos de inclusão: (a) Rotaxano em α -CD¹⁵⁰; (b) composto orgânico num dímero de β -CD¹⁶⁷; (c) polímero incluído em β -CD¹⁶⁸; (d) duas moléculas orgânicas em γ -CD¹⁶⁹.

No estado sólido, nos espectros de RMN de ^{13}C nota-se um aumento da simetria dos sinais do hospedeiro, devido a uma conformação mais regular das unidades de glucopirranose. Os sinais do hóspede incluído tendem a parecer-se mais com os do espectro em fase líquida do hóspede em solventes orgânicos, do que o seu correspondente espectro em fase sólida. Nas análises termogravimétricas observa-se uma diminuição do número de moléculas de água e por vezes um aumento da estabilidade térmica dos hóspedes. Os efeitos da inclusão podem ser observados noutras espectroscopias como a de UV-Vis, de fotoluminescência, de dicroísmo circular e vibracionais. Observam-se também alterações noutras características como as constantes de acidez, coeficientes de difusão e de partição, bem como da cinética de reacções. Os compostos de inclusão exibem também uma alteração da estabilidade dos hóspedes à luz e à passagem do tempo.

Outras técnicas importantes para caracterizar compostos de inclusão no estado sólido são as cristalografias de difracção de pó e de cristal único. Na base de dados do “Cambridge Crystallographic Data Center”¹⁷⁰ existe uma colecção de estruturas cristalinas de ciclodextrinas com ou sem hóspedes que permite classificar essas estruturas quanto ao modo de empacotamento. No caso de ciclodextrinas hidratadas sem hóspedes incluídos, ou quando estes tenham tamanho reduzido, o empacotamento poderá ser feito formando longos canais ou caixas isoladas. Quando o empacotamento é em canal, este pode ser feito

“cabeça com cauda” ou “cabeça com cabeça”, como se vê na Figura 1.12. Se se formam caixas isoladas, o empacotamento pode ser dividido em empacotamento em “espinha”, ou em empacotamento em “parede de tijolo”.

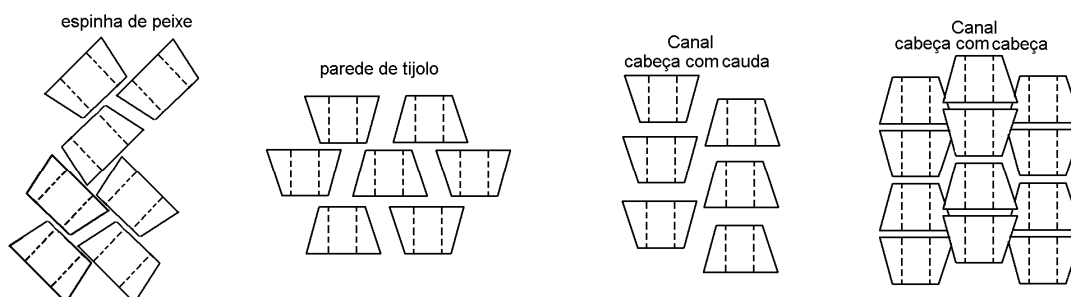


Fig.1.12. Representação esquemática dos empacotamentos mais vulgares de ciclodextrinas.

Quando os hóspedes têm tamanho reduzido a ocupação dos espaços vazios ou substituição das moléculas de água é geralmente feita sem alterar significativamente a geometria de inclusão e os parâmetros cristalográficos. Assim, para cada tipo de empacotamento pode haver uma isostruturalidade cristalográfica entre vários compostos de inclusão. A existência deste comportamento já foi comprovada por cristalografia de cristal único, mas deve ter-se em conta que a maior parte dos compostos de inclusão não são cristalinos o suficiente para ter estrutura cristalina determinada. Assim, em muitos casos resta a difracção de pó, que pode dar uma ideia do empacotamento das unidades de ciclodextrina através da comparação do difractograma experimental com difractogramas conhecidos^{137,171}. Para exemplificar (Figura 1.13), comparam-se dois difractogramas: o do aducto de um precursor do omeprazole com β -CD e o difractograma simulado, a partir da estrutura cristalina, do aducto da benzocaína com a mesma ciclodextrina. Nota-se uma coincidência dos sinais a baixos ângulos¹⁴⁹, o que leva a concluir que os dois aductos têm o mesmo tipo de empacotamento, ou seja, canal “cabeça com cabeça”.

A fácil formação de compostos de inclusão e sua baixa toxicidade dá às ciclodextrinas um número considerável de aplicações¹⁷². Assim, a inclusão de substâncias com aplicações em cosmética ou culinária em ciclodextrinas prolonga o tempo de libertação dessas substâncias, como por exemplo o pó de talco perfumado. De modo inverso, as ciclodextrinas podem remover compostos indesejáveis de um determinado substrato. Em cosmética são usadas em desodorizantes na remoção de odores. Na indústria

alimentar são usadas na remoção do colesterol do leite e de ácidos gordos das gorduras. O efeito estabilizante de alguns produtos como maionese ou margarina também é conhecido.

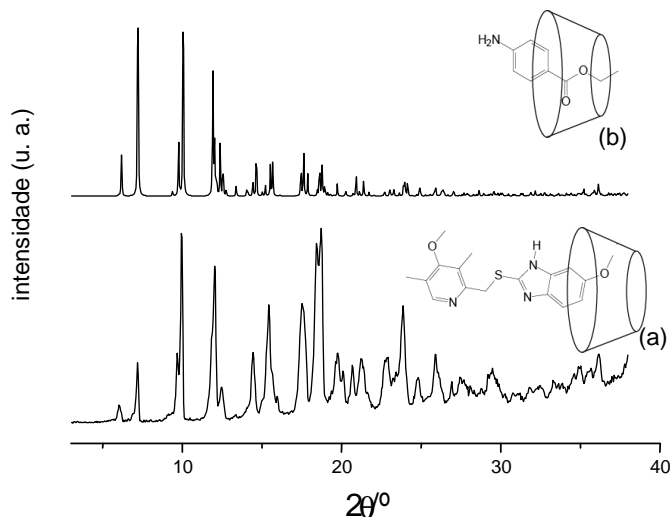


Fig. 1.13. Comparação do difractograma do aduto β -CD-“precursor do omeprazole”¹⁴⁹ (a), com o difractograma simulado a partir da estrutura cristalina do aduto β -CD-benzocaína (b)¹⁷³.

Na indústria farmacêutica, as ciclodextrinas servem como transportadores de substâncias pouco solúveis em água, tendo um uso mais importante em soluções nasais e oftalmológicas. Também são usadas para disfarçar o sabor de certos medicamentos e para proteger a boca, o estômago ou a pele de medicamentos irritantes. Na indústria química são largamente usadas na fase estacionária de colunas de cromatografia, na separação de enantiómeros e na remoção de contaminantes nos efluentes industriais.

1.4. Simulação computacional

No prefácio do seu livro *Modeling Molecular Structures* (1994), A. Hinchliffe faz a seguinte citação proferida por ele próprio em 1988¹⁷⁴:

Hoje nós vivemos num mundo onde tudo, desde as cadeiras onde nos sentamos aos automóveis que conduzimos, é previamente projectado por simulação em computador e só depois construído. Não há razão para que a Química não deva ser parte desse mundo, nem que não seja reconhecida como parte desse mundo pelos estudantes de Química.

Assim, qualquer reacção química ou estudo experimental envolvendo substâncias químicas deveria ser simulado previamente num computador.

Os cálculos teóricos dizem respeito à geometria das moléculas, mas também a diferenças de energia relativas a processos reactivos e a diversas propriedades moleculares como momentos dipolares, funções de distribuição electrónica e frequências vibracionais. Ao simular previamente o sistema em estudo, o experimentalista poderia conhecer antecipadamente certos caminhos sem saída, e assim, evitar o desperdício de energia, materiais, equipamento, reagentes e, principalmente, de tempo. Infelizmente, mesmo passados quase vinte anos desde que a afirmação citada foi proferida, verifica-se que ainda não é possível proceder desse modo. Isto acontece porque a maior parte das experiências ainda demoram substancialmente menos tempo a realizar do que uma simulação em computador que as possa substituir.

Actualmente, os cálculos computacionais são utilizados como uma ferramenta de interpretação de resultados, que é tão menos precisa quanto maior o tamanho do sistema. O problema em simular sistemas de grande dimensão não vem da perda de validade das simulações, mas do tempo que seria necessário para as efectuar. Para reduzir esse tempo, a simulação terá que ser simplificada, com a correspondente perda de precisão nos resultados. Com o passar dos anos e o consequente aumento da frequência de cálculo e capacidade dos computadores, será cada vez mais rápido fazer simulações mais precisas, mesmo para sistemas complexos. Se a lei de Moore¹⁷⁵ continuar a ser válida, ou seja, que o poder de cálculo dobra a cada dois anos, poder-se-á afirmar que uma simulação que actualmente (2005) demore um mês a completar, poderá demorar cerca de um dia em 2015 e cerca de uma hora em 2025, se se mantiver fixa a precisão do cálculo. No entanto, a duplicação do tamanho do sistema ou do grau de sofisticação do cálculo provoca um aumento de até 16 vezes no tempo de cálculo, consumindo praticamente tudo o que se ganha em ter computadores mais rápidos. Assim, conclui-se que ainda falta muito tempo até que a simulação de um sistema químico complexo possa ser usada com a mesma confiança que a sua realização experimental, visto que actualmente só a simulação de moléculas muito pequenas é comparável com os resultados experimentais. Para sistemas maiores, o químico computacional deve dispor de um razoável conhecimento dos métodos em uso, critérios de selecção da aproximação mais adequada aos objectivos propostos, e um elevado sentido crítico na análise e interpretação dos resultados obtidos.

A abordagem mais económica em termos computacionais e conceptualmente mais simples é a designada Mecânica Molecular (MM). Os métodos de MM consistem, em princípio, em considerar cada átomo como uma esfera rígida e cada ligação química como um oscilador harmónico. Este método é bastante poderoso, em especial para compostos orgânicos, onde os parâmetros associados aos osciladores são determinados experimentalmente para cada tipo de átomo e cada tipo de ligação (parametrização). A mecânica molecular é praticamente o único método que permite simular cadeias grandes como proteínas ou ADN.

A mecânica molecular apresenta algumas fraquezas resultantes da sua simplicidade e metodologia. Dado que considera os átomos como massa pontuais, a MM tem dificuldade em lidar com alguns efeitos de distribuição electrónica, muitas vezes fundamentais na interpretação das propriedades moleculares. Outras desvantagens resultam do processo de parametrização, que é intrínseco ao método. Por um lado, nem sempre é possível ter uma colecção consistente de dados experimentais que permitam a parametrização correcta. Por outro lado, todos os resultados estão condicionados (ou determinados) pela parametrização, não sendo possível obter resultados “inesperados” ou não previstos pela parametrização.

Os problemas da mecânica molecular podem ser ultrapassados através de cálculos de mecânica quântica (MQ). Neste caso, não há necessidade de conhecer previamente as propriedades do sistema em estudo, já que o método assume uma abordagem que tem por base a equação de Schrödinger para o sistema em estudo. A equação de Schrödinger descreve qualquer sistema atómico-molecular a partir das posições dos átomos e constantes fundamentais (como a carga e a massa dos electrões). Os cálculos mecânico-quânticos que utilizam esta abordagem podem dividir-se em dois grandes grupos, os métodos da Teoria do Funcional de Densidade (sigla em inglês: DFT) e os métodos do Campo Autocoerente (sigla em inglês: SCF). A principal diferença entre estas teorias consiste no modo de descrever as propriedades electrónicas. Enquanto os métodos de SCF calculam uma função de onda, os de DFT calculam uma densidade electrónica.

Um método de campo autocoerente, no qual todos os outros se baseiam, é o método de Hartree-Fock (HF), em que se considera cada electrão se move num campo definido pela densidade electrónica média dos restantes, permitindo o cálculo das orbitais moleculares. Esta aproximação ignora a interacção entre os electrões que ocupam a mesma orbital, designada por energia de correlação. Embora seja impossível determinar com

exactidão a correlação electrónica, existem métodos pós-SCF, que dão melhores resultados que o método HF puro, mas por sua vez exigem um esforço computacional maior. Entre os vários métodos destacam-se os métodos MPn (Møller-Plesset de ordem n), baseados na Teoria das Perturbações.

Os métodos de DFT são uma alternativa viável à resolução da equação de Schrödinger através da função de onda. Estes métodos baseiam-se na determinação de energia como funcional da densidade electrónica, ou seja, assumem que o conhecimento da densidade electrónica é suficiente para determinar todas as propriedades moleculares. Kohn e Sham consideram que a partição da energia electrónica total em várias parcelas, todas elas funcionais da densidade electrónica. A parcela da chamada energia de troca e correlação pode ser parcialmente tratada ao nível Hartree Fock, dando origem aos chamados métodos híbridos. Embora os métodos de DFT puros tenham ainda uma implantação limitada, os métodos híbridos estão a tornar-se muito populares. Um dos funcionais híbridos mais frequentemente utilizado actualmente é o designado por B3-LYP (este acrónimo significa a utilização do potencial de permuta de Becke com 3 parâmetros e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr). A razão deste sucesso reside no seu excelente desempenho quando aplicado a uma enorme variedade de sistemas, na maior parte dos casos com melhores resultados que os métodos HF+MP2, e por uma fracção dos custo computacional.

Um factor que condiciona de uma forma determinante a qualidade de resultados nos métodos de mecânica quântica é a escolha das funções que descrevem as orbitais atómicas. As funções que melhor descrevem o sistema atómico são as funções de Slater, que no entanto, dão origem a integrais de difícil computação. As funções gaussianas permitem um tratamento matemático muito mais rápido, mas apresentam um comportamento assintótico incorrecto (i. e., não descrevem bem a densidade electrónica na região do núcleo e para grandes distâncias). A solução mais frequentemente adoptada consiste em descrever as funções de Slater em termos de combinações de funções gaussianas. Por exemplo, a designação STO-3G significa “Slater Type Orbital” construída com 3 gaussianas. As letras STO caem em designações posteriores, e passa-se a indicar apenas o número de gaussianas para as camadas internas e a composição da camada de valência (6-31G), a inclusão de funções de polarização (6-31G*) ou de funções difusas (6-31+G). As funções de polarização são adicionadas para melhorar a descrição da assimetria das

distribuições electrónicas em torno de um átomo. Por seu lado, as funções difusas são particularmente importantes na descrição de sistemas com excesso de electrões.

De entre as várias aproximações desenvolvidas no sentido de reduzir o tempo de cálculo sem perda de qualidade de resultados, salienta-se o método dos “potenciais eficazes do cerne”, também designados por “pseudo-potenciais”. Nesta aproximação, os electrões das camadas internas são substituídos por um potencial que simula a sua influência sobre os electrões da camada de valência. No caso de átomos de maior número atómico, este método permite incluir efeitos relativísticos (normalmente ignorados), sendo o único exemplo conhecido em química computacional de uma aproximação que simultaneamente reduz o tempo de cálculo e melhora a qualidade dos resultados. Os “pseudo-potenciais” entraram já como padrão em várias abordagens de cálculo. Por exemplo as bases designadas por LanL2MB e LanL2DZ utilizam “pseudo-potenciais” para simular o cerne de átomos com número atómico igual ou superior ao do sódio.

Alguns autores tentaram desenvolver métodos híbridos de MM e MQ como forma de ultrapassar as dificuldades resultantes da dimensão do sistema. Nesta aproximação, os fragmentos relevantes de um sistema em estudo são descritos em termos de MQ enquanto os restantes são descritas por MM (por exemplo, na interacção de um substrato com uma proteína, apenas o substrato e o centro activo são considerados relevantes, sendo a restante proteína descrita por MM). A aproximação actualmente mais promissora e também mais popular é o método de camadas de Morokuma, designado por ONIOM¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ (**o**ur **o**wn **n**-**l**ayered **i**ntegrated molecular **o**rbital and molecular **m**echanics). No entanto, esta aproximação tem ainda muitas limitações práticas. Nomeadamente, a convergência na optimização da geometria é frequentemente errática, o que impossibilita uma abordagem baseada em geometrias optimizadas. Um modo de evitar as limitações do método ONIOM na optimização de geometria é optar por um processo de determinação sequencial de energias de geometrias definidas. Este método consiste em fazer variações graduais da geometria, calculando a energia. Através da correlação geometria-energia é possível chegar a um mínimo de energia.

5. Linhas orientadoras do trabalho

O trabalho apresentado é um contributo para o conhecimento e compreensão das propriedades de luminescência de compostos do tipo tris- β -dicetonato de európio através da análise dos compostos $\text{Eu(NTA)}_3\text{L}$ (L= vários ligandos bidentados de azoto) e da inclusão de alguns dos compostos estudados anteriormente em diversas ciclodextrinas (β -CD, γ -CD, TRIMEG). Dada a dificuldade em explorar detalhadamente estas inclusões, devido à complexidade das interacções hóspede-hospedeiro, procurou-se paralelamente estudar um sistema mais simples, onde ao longo do trabalho fosse possível ir aumentando o grau de dificuldade. Assim, estudou-se detalhadamente a inclusão do diferrocenildimetilsilano e do 1,1'-bis(ferrocenildimetilsilil)-ferroceno em ciclodextrinas β e γ . Para efeitos de comparação os compostos de inclusão de ferroceno também foram preparados. A comparação dos difractogramas de alguns dos composto de inclusão preparados permitiu a determinação das formas de empacotamento das ciclodextrinas. Os compostos de inclusão em β -CD foram simulados computacionalmente, usando o programa Gaussian 03W. Estas simulações foram feitas através de um varrimento de geometria fixa.

6. Bibliografia

1. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*, ed. Elsevier, J. C. G. Bünzli, G. R. Choppin, Amsterdão, 1989.
2. G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, ed. Springer-Verlag, G. Blasse, B. C. Grabmaier, Berlin, Heidelberg, 1994.
3. C. Edder, C. Piguet, J. C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3014.
4. J. C. G. Bünzli, S. Petoud, C. Piguet, F. Renaud, *J. All. Compd.* 249 (1997) 14.
5. V. Tsaryuk, V. Zolin, L. Puntus, V. Savchenko, J. Legendziewicz, J. Sokolnicki, R. Szostak, *J. All. Compd.* 300 (2000) 184.
6. V. Tsaryuk, J. Legendziewicz, V. Zolin, J. Sokolnicki, R. Szostak, L. Puntus, *J. All. Compd.* 323 (2001) 661.
7. V. Tsaryuk, I. Turowska-Tyrk, J. Legendziewicz, V. Zolin, R. Szostak, L. Puntus, *J. All. Compd.* 341 (2002) 323.

8. J. Legendziewicz, V. Tsaryuk, V. Zolin, E. Lebedeva, M. Borzechowska, M. Karbowiak, *New J. Chem.* 25 (2001) 1037.
9. F. Benetollo, G. Bombieri, K. K. Fonda, L. M. Vallarino, *Polyhedron* 16 (1997) 1907.
10. E. E. S. Teotonio, J. G. P. Espínola, H. F. Brito, O. L. Malta, S. F. Oliveira, D. L. A. de Faria, C. M. S. Izumi, *Polyhedron* 21 (2002) 1837.
11. N. Fatin-Rouge, E. Toth, D. Perret, R. H. Backer, A. E. Merbach, J. C. G. Bünzli, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10810.
12. A. K. Saha, K. Kross, E. D. Kloszewski, D. A. Upson, J. L. Toner, R. A. Snow, C. D. V. Black, V. C. Desai, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11032.
13. G. Muller, B. Schmidt, J. Jiricek, G. Hopfgartner, J. P. Riehl, J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *Dalton Trans.* (2001) 2655.
14. P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, V. Felix, M. G. B. Drew, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, *Chem. Mater.* 15 (2003) 100.
15. L. P. Jin, R. F. Wang, L. S. Li, S. Z. Lu, *J. Rare Earth.* 14 (1996) 161.
16. M. Z. Wang, S. X. Wang, G. L. Cai, *J. Rare Earth.* 19 (2001) 172.
17. P. S. Calefi, A. O. Ribeiro, A. M. Pires, O. A. Serra, *J. All. Compd.* 344 (2002) 285.
18. L. P. Jin, S. X. Lu, S. Z. Lu, *Polyhedron* 15 (1996) 4069.
19. A. W. H. Lam, W. T. Wong, S. Gao, G. H. Wen, X. X. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 149.
20. Y. B. Wang, X. J. Zheng, W. J. Zhuang, L. P. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1355.
21. P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, F. A. A. Paz, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, J. Klinowsky, T. Trindade, *J. All. Compd.* 374 (2004) 344.
22. A. M. Klonkowski, I. Szałkowska, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, S. Lis, A. Klukowska, U. Posset, *J. non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2047.
23. L. F. Rao, P. Zanonato, P. Di Bernardo, A. Bismondo, *Dalton Trans.* (2001) 1939.
24. F. L. Sousa, A. S. Ferreira, R. A. S. Ferreira, A. M. V. Cavaleiro, L. D. Carlos, H. I. S. Nogueira, T. Trindade, *J. All. Compd.* 374 (2004) 371.
25. F. L. Sousa, A. C. A. S. Ferreira, R. A. S. Ferreira, A. M. V. Cavaleiro, L. D. Carlos, H. I. S. Nogueira, T. Trindade, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2004) 214.
26. Z. G. Lu, L. M. Chen, Y. G. Tang, Y. D. Li, *J. All. Compd.* 387 (2005) L1.
27. M. V. Nazarov, J. H. Kang, D. Y. Jeon, E. J. Popovici, L. Muresan, B. S. Tsukerblat, *Solid State Commun.* 133 (2005) 183.
28. B. Yan, X. Q. Su, *Mater. Sci. Eng. , B* 116 (2005) 196.
29. C. H. Lu, W. T. Hsu, C. H. Huang, S. V. Godbole, B. M. Cheng, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 62.
30. R. Ferreira, P. Pires, B. de Castro, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, U. Pischel, *New J. Chem.* 28 (2004) 1506.

31. A. S. Aleksandrovsky, A. S. Krylov, A. Malakhovskii, A. M. Potselyuko, A. I. Zaitsev, A. Zamkov, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 75.
32. S. Bucella, P. Riello, B. F. Scremin, P. Calvelli, R. Poloni, A. Speghini, M. Bettinelli, *Opt. Mater.* 27 (2004) 249.
33. J. C. F. Colis, R. Staples, C. Tripp, D. Labrecque, H. Patterson, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 101.
34. A. B. Yosuv, I. A. Charushnikova, A. M. Fedoseev, *Russ. J. Inorg. Chem.* 49 (2004) 1856.
35. J. Rocha, L. D. Carlos, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7 (2003) 199.
36. A. Ferreira, D. Ananias, L. D. Carlos, C. Morais, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14573.
37. J. P. Rainho, Z. Lin, J. Rocha, L. D. Carlos, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 1005.
38. D. Ananias, A. Ferreira, J. Rocha, P. Ferreira, J. P. Rainho, C. Morais, L. D. Carlos, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5735.
39. J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, J. Klinowski, *Studies in Surface Science and catalysis* 154 (2004) 3028.
40. D. Hreniak, W. Strek, J. Amami, Y. Guyot, G. Boulon, C. Goutadier, R. Pazik, *J. All. Compd.* 380 (2004) 348.
41. D. Ananias, M. Kostova, F. A. A. Paz, A. Ferreira, L. D. Carlos, J. Klinowsky, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10410.
42. M. C. Gonçalves, V. D. Bermudez, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, D. Ostrovskii, J. Rocha, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2530.
43. L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, M. C. Gonçalves, V. D. Bermudez, *J. All. Compd.* 374 (2004) 50.
44. S. T. Frey, W. De Horrocks Jr, *Inorg. Chim. Acta* 229 (1995) 383.
45. C. K. Jørgensen, *Prog. Inorg. Chem.* 4 (1962) 73.
46. S. Blair, M. P. Lowe, C. E. Mathieu, D. Parker, P. K. Senayake, R. Katakya, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 5860.
47. F. Auzel, O. L. Malta, *J. Phys. (Paris)* 44 (1983) 201.
48. O. L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, *J. All. Compd.* 41-44 (1995) 41.
49. W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, *Energy Structure and Transition Probabilities of Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory Report, ed. Argonne, Illinois, E. U. A., 1977.
50. L. C. Thompson, F. W. Atchison, V. G. Young, *J. All. Compd.* 277 (1998) 765.
51. O. L. Malta, M. A. C. dos Santos, L. C. Thompson, N. K. Ito, *J. Lumin.* 69 (1996) 77.
52. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. E. Silva, S. Alves, F. S. Farias, A. V. M. de Andrade, *J. Lumin.* 75 (1997) 255.

53. L. D. Carlos, C. de Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves, J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Mol. Phys.* **101** (2003) 1037.
54. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 1542.
55. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr, *Coord. Chem. Rev.* **196** (2000) 165.
56. M. F. Hazenkamp, G. Blasse, *Chem. Mater.* **2** (1990) 105.
57. A. K. Trikha, L. B. Zinner, K. Zinner, P. C. Isolani, *Polyhedron* **15** (1996) 1651.
58. H. G. Brittain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1982) 2059.
59. V. A. Petrov, W. J. Marshall, V. V. Grushin, *Chem. Commun.* (2002) 520.
60. L. C. Thompson, S. Berry, *J. All. Compd.* **323** (2001) 177.
61. D. J. Qian, Z. Chen, S. Z. Zhang, J. van Houten, *Polyhedron* **12** (1993) 2763.
62. H. Bauer, J. Blanc, D. L. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5125.
63. L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, J. P. Rainho, V. D. Bermudez, *Adv. Func. Mat.* **12** (2002) 1.
64. C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, *Dalton Trans.* (2002) 1409.
65. R. G. Charles, A. Perrotto, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **26** (1964) 373.
66. D. F. Moser, L. C. Thompson, V. G. Young, *J. All. Compd.* **303** (2000) 121.
67. K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5254.
68. H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5913.
69. S. Lyle, A. Witts, *Inorg. Chim. Acta* **5** (1971) 481.
70. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, ed. John Wiley & Sons, L. A. Paquette, Nova Iorque, 1995.
71. D. J. Otway, W. R. J. Rees, *Coord. Chem. Rev.* **210** (2000) 279.
72. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, ed. Pergamon, A. L. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees, Oxford, 1995.
73. D. Liotta, C. Barnum, R. Puleo, G. Zima, C. Bayer, H. S. Kezar, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2920.
74. R. Kowalczyk, J. Skarzewski, *Tetrahedron* **61** (2005) 623.
75. G. Malandrino, R. Lo Nigro, I. L. Fragala, C. Benelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 500.
76. Y. Z. Shen, J. L. Han, T. Rüffer, C. X. Du, Y. Pan, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 2205.
77. J. L. Atwood, F. C. Lee, C. L. Raston, K. D. Robinson, *Dalton Trans.* (1994) 2019.
78. A. F. Lagalante, B. N. Hansen, T. J. Bruno, R. E. Sievers, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 5781.

79. F. A. El Saied, M. M. Aly, A. M. Anwar, *Transit. Metal Chem.* **18** (1993) 588.
80. F. Le Galle, F. F. De Biane, A. Caneschi, A. Cinelli, P. Cinelli, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **262** (1997) 123.
81. L. Q. Yang, W. Z. Jin, J. H. Lin, *Polyhedron* **19** (2000) 93.
82. Y. M. Issa, W. H. Hegazy, *Syn. React. Inorg. Met.* **31** (2001) 303.
83. Y. Torii, H. Iwaki, Y. Inamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** (1967) 1550.
84. J. Wang, D. M. Xu, Z. Y. Liu, Y. J. Chen, D. Wang, *Chinese J. Polym. Sci.* **20** (2002) 213.
85. S. Fery-Forgues, D. Lavabre, A. D. Rochal, *New J. Chem.* **22** (1998) 1531.
86. K. Ishimori, H. Imura, K. Ohashi, *Anal. Chim. Act.* **454** (2002) 241.
87. P. M. Visintin, C. A. Bessel, P. S. White, C. K. Schauer, J. M. DeSimone, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 316.
88. G. H. Barnett, M. K. Cooper, M. McPartlin, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1978) 587.
89. K. J. Joshi, V. N. Pathak, *Coord. Chem. Rev.* **22** (1977) 37.
90. A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, V. P. Kazakov, *J. Photoch. Photobio. A* **134** (2000) 111.
91. A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, V. P. Kazakov, *J. Photoch. Photobio. A* **136** (2000) 203.
92. S. Kannan, M. R. A. Pilai, V. Venugopal, P. A. Droege, C. L. Barnes, *Inorg. Chim. Acta* **254** (1997) 113.
93. J. A. Darr, D. M. P. Mingos, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Polyhedron* **15** (1996) 3225.
94. O. A. Serra, E. J. Nassar, P. S. Calefi, I. L. V. Rosa, *J. All. Compd.* **277** (1998) 838.
95. M. Morrisette, S. Haufe, R. McDonald, G. M. Ferrence, J. Takats, *Polyhedron* **23** (2004) 263.
96. J. Paivasaari, M. Putkonen, T. Sajavaara, L. Niinisto, *J. All. Compd.* **374** (2004) 124.
97. R. Miyamoto, S. Sudoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** (1995) 3439.
98. A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, V. P. Kazakov, *J. Lumin.* **91** (2000) 49.
99. W. C. Andersen, B. C. Noll, S. P. Sellers, L. L. Whildin, R. E. Sievers, *Inorg. Chim. Acta* **336** (2002) 105.
100. R. C. Holz, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 5251.
101. K. Iftikhar, M. Sayeed, N. Ahmad, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 80.
102. A. F. Cockeril, G. L. O. Davies, R. C. Harden, D. M. Rackham, *Chem. Rev.* **73** (1973) 553.
103. F. A. Hart, *Comprehensive Coordination Chemistry*, ed. G. Wilkinson, K. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon, Oxford, 1987, vol. 3, Cap. 39: Scandium, Yttrium and the Lanthanides.

104. R. J. Abraham, F. Sancassan, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, ed. D. M. Grant, R. K. Harris, John Wiley & Sons, 2002, vol. 9, *Lanthanide Induced Shifts (LIS) in Structural and Conformational Analysis*.
105. L. R. Melby, E. Abramson, J. C. Caris, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5117.
106. L. M. Sweeting, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2652.
107. R. G. Xiong, X. Z. You, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 677.
108. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, C. Mello Donegá, S. Alves Jr, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 233.
109. D. P. Graddon, L. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2434 (1981) .
110. G. A. Catton, F. A. Hart, G. P. Moss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 221.
111. C. C. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5160.
112. R. E. Cramer, K. Seff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1972) 400.
113. X. F. Chen, X. H. Zhu, Y. H. Xu, S. S. S. Raj, S. Ozturk, H. K. Fun, J. Ma, X. Z. You, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2919.
114. M. E. Mesquita, S. A. Júnior, F. R. G. E. Silva, M. A. Couto dos Santos, R. O. Freire, N. B. C. Júnior, G. F. de Sá, *J. All. Compd.* 374 (2004) 320.
115. J. A. Cunningham, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1586.
116. E. Bye, *Acta Chem. Scand. A* 28 (1984) 731.
117. H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sá, N. K. Ito, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3542.
118. P. P. Sun, J. P. Duan, H. T. Shih, C. H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 792.
119. M. O. Ahmed, J. L. Liao, X. W. Chen, S. A. Chen, J. H. Kaldis, *Acta Crystallogr. E* 59 (2003) M29-M32.
120. M. Sun, H. Xin, K. Z. Wang, Y. A. Zhang, L. P. Jin, C. H. Huang, *Chem. Commun.* (2003) 702.
121. S. T. Frey, M. L. Gong, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3229.
122. M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kaifu, T. Nakaya, *Synthetic Met.* 91 (1997) 259.
123. S. Gago, Y. M. Zhang, A. M. Santos, K. Köhler, F. E. Kühn, J. A. Fernandes, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Micropor. Mesopor. Mat.* 76 (2004) 131.
124. R. C. Holz, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4640.
125. S. R. Drake, A. Lyons, D. J. Otway, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Dalton Trans.* (1993) 2379.
126. H. F. Brito, O. L. Malta, L. R. Souza, J. F. S. Menezes, C. A. A. Carvalho, *J. non-Cryst. Solids* 247 (1999) 129.
127. A. M. Klonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, K. Czarnobaj, M. Elbanowski, *Chem. Mater.* 15 (2003) 656.

128. G. Malandrino, M. Bettinelli, A. Speghini, I. Fragala, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1039.
129. R. V. Ammon, R. D. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.* 11 (1972) 675.
130. G. M. Whitesides, D. W. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5914.
131. www.smartscience.com/eurosandeuropium.html . 2003. Smarter Science.
132. G. E. Khalil, K. Lau, G. D. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J. B. Callis, L. R. Dalton, *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004) 192.
133. D. Wilkinson, *Forensic Sci. Int.* 99 (1999) 5.
134. C. M. Dearie, R. M. Dyson, T. W. Hambley, G. A. Lawrence, M. Maeder, G. A. Tannock, *Aust. J. Chem.* 46 (1993) 577.
135. Y. Terada, M. Yanase, H. Takata, S. Okada, *J. Biol. Chem.* 272 (1997) 15729.
136. A. R. Khan, P. Forgo, K. J. Stine, V. T. D'Souza, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1977.
137. J. Szejtli, T. Osa, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, ed. J. M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, F. Vögtle, Pergamon, Oxford, 1996, vol. 3, Cap. 5: *Cyclodextrins*.
138. K. Teranishi, *Chem. Commun.* (2000) 1255.
139. C. M. Rudzinski, W. K. Hartmann, D. G. Nocera, *Coord. Chem. Rev.* 171 (1998) 115.
140. R. Heck, L. Jicsinszky, A. Marsura, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 5411.
141. R. Heck, A. Marsura, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 281.
142. M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1875.
143. T. Kida, T. Michinobu, W. B. Zhang, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Chem. Commun.* (2002) 1596.
144. W. H. Chen, M. Fukudome, D. Q. Yuan, T. Fujioka, K. Mihashi, K. Fujita, *Chem. Commun.* (2000) 541.
145. A. R. Hedges, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2035.
146. C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 1769.
147. S. S. Braga, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, F. Pereira, A. C. Fernandes, C. C. Romão, P. B. Correia, J. J. C. Teixeira-Dias, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 873.
148. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, J. J. C. Teixeira-Dias, *New J. Chem.* 27 (2003) 597.
149. S. S. Braga, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, A. C. Fernandes, F. Pereira, C. C. Romão, P. B. Correia, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 47 (2003) 47.
150. A. Harada, *Accounts Chem. Res.* 34 (2001) 456.
151. N. Fatin-Rouge, J. C. G. Bünzli, *Inorg. Chim. Acta* 293 (1999) 53.
152. A. J. Baer, D. H. Macartney, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1410.

153. L. B. Luo, Y. Chen, H. L. Chen, Z. Y. Zhang, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6147.
154. D. H. Macartney, C. A. Waddling, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5912.
155. R. P. Bonomo, V. Cucinotta, F. D'Alessandro, G. Impellizzeri, G. Maccarrone, G. Vecchio, E. Rizzarelli, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 2708.
156. A. Yamasaki, *Coord. Chem. Rev.* 109 (1991) 107.
157. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, J. Rocha, C. C. Romão, J. J. C. Teixeira-Dias, *Dalton Trans.* (2000) 2964.
158. P. P. Patel, M. E. Welker, *J. Organomet. Chem.* 547 (1997) 103.
159. G. Meister, H. Stoeckli-evans, G. Sussfink, *J. Organomet. Chem.* 453 (1993) 249.
160. S. Lima, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. J. C. Teixeira-Dias, J. Rocha, C. C. Romão, *Organometallics* 20 (2001) 2191.
161. L. X. Song, Q. J. Meng, X. Z. You, *J. Organomet. Chem.* 498 (1995) C1-C5.
162. M. Shimada, Y. Morimoto, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* 443 (1993) C8-C10.
163. V. I. Sokolov, V. L. Bondareva, I. F. Golovaneva, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 401.
164. S. H. Toma, M. Uemi, S. Nikolaou, D. M. Tomazela, M. N. Eberlin, H. E. Toma, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 3521.
165. C. S. Lu, Z. P. Ni, W. L. Liu, Y. Zou, J. L. Xie, C. L. Ni, H. Z. Zhu, Q. J. Meng, Y. E. Yao, *J. Organomet. Chem.* 681 (2003) 269.
166. L. Pospíšil, M. Hromadová, J. B. Fiedler, C. Amatore, J. N. Verpeaux, *J. Organomet. Chem.* 668 (2003) 9.
167. Y. Takashima, Y. Oizumi, K. Sakamoto, M. Miyauchi, S. Kamitori, A. Harada, *Macromolecules* 37 (2004) 3962.
168. H. Bakirci, X. Y. Zhang, W. M. Nau, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 39.
169. E. S. A. M. Al-Sherbini, *Micropor. Mesopor. Mat.* 85 (2005) 25.
170. F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci.* 58 (2002) 380.
171. M. R. Caira, *Rev. Roum. Chim* 46 (2001) 371.
172. E. M. M. Del Valle, *Proc. Biochem.* 39 (2004) 1033.
173. J. A. Hamilton, M. N. Saberan, *Carbohydr. Res.* 102 (1982) 31.
174. A. Hinchliffe, *Modelling Molecular Structures*, ed. Jonh Wiley & sons, D. Clary, A. Hinchliffe, D. S. Urch, Chichester, Reino Unido, 1994.
175. G. E. Moore, *Electronics* 38 (1965) 114.
176. S. Humbel, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 1959.

- 177. T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Quantum Chem.* 60 (1996) 1101.
- 178. M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19357.

CAPÍTULO 2

Estudo de Complexos de Európio (III) e Gadolínio (III)
com Ligandos do Tipo β -Dicetonato e Aminas Aromáticas

Resumo

Os complexos com bases de Lewis do tipo $\text{Ln}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ e os complexos binucleares do tipo $[\text{Ln}(\text{NTA})_3]_2\cdot\text{Bpym}$ com $[\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}; \text{Phen}=1,10\text{-fenantrolina}; \text{Bpym}=2,2'\text{-bipirimidina}]$ foram preparados pela substituição de moléculas de água de coordenação dos complexos $\text{Ln}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Estes compostos foram caracterizados por análise elementar, ^1H RMN, difracção de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopias vibracionais e por espectroscopia de fotoluminescência. Para os vários compostos, foram observadas novas bandas nos espectros de Raman na região de baixos números de onda ($100 - 600 \text{ cm}^{-1}$), atribuídas às vibrações de alongamento das ligações Ln-N (de acordo com a simulação computacional). As estruturas cristalinas dos compostos de Eu(III) foram determinadas por difracção de raios-X de cristal único. Em ambos os complexos os poliedros de coordenação podem ser considerados como antiprismas quadrangulares. Para o binuclear foi encontrada uma distância intermetálica de $6,856 \text{ \AA}$. A difracção de raios-X de pós indica que o composto correspondente de Gd(III) tem uma estrutura similar. Os espectros de fotoluminescência dos compostos de európio no estado sólido apresentam uma série de linhas estreitas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$. Nenhuma emissão proveniente da parte orgânica dos compostos é observada, indicando que a transferência de energia dos ligandos para o metal é bastante eficiente. Um conjunto de parâmetros foi determinado a partir do espectro de fotoluminescência, incluindo estimativas para as energias do campo cristalino, os tempos de vida dos estados $^5\text{D}_0$ e eficiências quânticas. Os espectros de fotoluminescência das soluções em etanol dos complexos de európio confirmam que todos os ligandos permanecem coordenados. Pequenas mudanças dos resultados de fotoluminescência foram atribuídas a uma interacção de moléculas de solvente com os centros metálicos.

1. Introdução

Ao longo dos últimos 40 anos tem havido um interesse considerável nas propriedades de luminescência e capacidade de emissão de laser de certos β -dicetonatos de lantanídeos, particularmente os de európio (III) e de térbio (III)¹⁻⁵. Este tipo de compostos pode dividir-se em duas classes de acordo com o número de ligandos, nomeadamente os triscomplexos neutros e os tetraquiscomplexos aniônicos^{6,7}. Os complexos de tris- β -dicetonatos formam facilmente aductos com bases de Lewis, dando origem a complexos com números de coordenação 8, e em menor número, com números de coordenação 7 ou 9^{1,8-19}. O número de tipos de moléculas que podem formar aductos é extenso e inclui aminas como piridina, 2,2'-bipiridina (Bipy) e 1,10-fenantrolina (Phen)¹⁰⁻²⁰, assim como doadores de oxigénio como a água ou o DMSO^{1,8,9}. Um objectivo importante é a síntese de complexos estáveis que funcionem como dispositivos moleculares de conversão de luz. Estes complexos devem ter uma forte absorção dos ligandos na região UV, eficientes taxas de transferência ligando-metal e emissão intensa a partir do metal na zona visível do espectro, vermelha para Eu(III) e verde para Tb(III).

As propriedades de luminescência dos complexos de β -dicetonatos podem ser optimizadas nalguma extensão pela variação da natureza da primeira esfera de coordenação, como por exemplo os substituintes do ligando β -dicetonato. Outras modificações mais subtis podem ser introduzidas numa segunda esfera de coordenação não ligada covalentemente à primeira, como por exemplo as ciclodextrinas²¹⁻²⁴. No que diz respeito ao ligando β -dicetonato, uma combinação de substituintes aromáticos e substituintes fluorados tem dado os melhores resultados. Por exemplo, foi publicado recentemente um artigo sobre as características de fotoluminescência e os rendimentos quânticos absolutos de complexos $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ e DMSO)¹. O rendimento quântico experimental medido para $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{DMSO}$, no valor de 0,75, é um dos maiores até agora encontrado para complexos de európio no estado sólido¹.

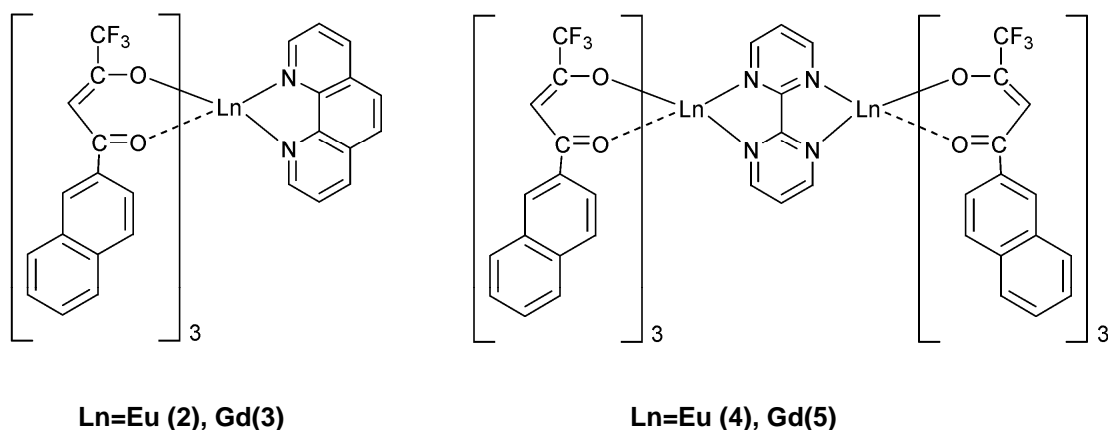
A mudança da natureza das bases de Lewis em aductos de tris- β -dicetonatos é outro modo de modificar as suas propriedades de fotoluminescência. O tris-complexo Eu(NTA)_3 é conhecido por formar complexos com bipiridina¹² e fenantrolina²⁰. Neste trabalho descreve-se a síntese, estruturas cristalinas e características espectroscópicas de complexos de Eu(NTA)_3 contendo 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipirimidina (Bpym). Para comparação, os

compostos análogos de Gd(III) também foram preparados. O uso dos espectros de fotoluminescência de Gd(III) é uma ferramenta útil, porque a diferença energética entre os estados excitados e o estado fundamental é muito maior que os valores típicos para a diferença entre estados singuleto e tripleto, impedindo assim, qualquer processo de transferência de energia entre os ligandos e o metal e permitindo a determinação dos níveis de energia. No caso da Bpym, os complexos formados são complexos binucleares do tipo $[\text{Ln}(\text{NTA})_3]_2\cdot\text{Bpym}$. Até agora, à exceção de alguns²³⁻²⁵, os estudos fotofísicos de complexos de lantanídeos têm sido confinados a espécies mononucleares. A síntese de espécies binucleares abre novas possibilidades no estudo da variação de propriedades de luminescência, pela variação de efeitos stereoquímicos e electrónicos.

2. Resultados e discussão

2.1. Síntese e caracterização

Os complexos $\text{Ln}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ [$\text{Ln} = \text{Eu}$ (**2**), Gd (**3**)] e $[\text{Ln}(\text{NTA})_3]_2\cdot\text{Bpym}$ [$\text{Ln} = \text{Eu}$ (**4**), Gd (**5**)] foram preparados com bons rendimentos, pela adição de soluções de $\text{Ln}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em clorofórmio com 1 equivalente de Phen ou ½ equivalente de Bpym (Esquema 2.1).



Esquema 2.1

A Figura 2.1 mostra os resultados de difração de raios-X de pós dos complexos binucleares **4** e **5** (amostras recristalizadas em $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$). Também é apresentado o difractograma simulado a partir dos resultados de difração de raios-X de cristal único de **4** (Figura 2.4). Nota-se uma concordância razoável entre as posições dos sinais dos difractogramas calculado e experimental de **4**, e uma semelhança entre os difractogramas de **4** e **5**, o que sugere que os compostos têm estruturas similares.

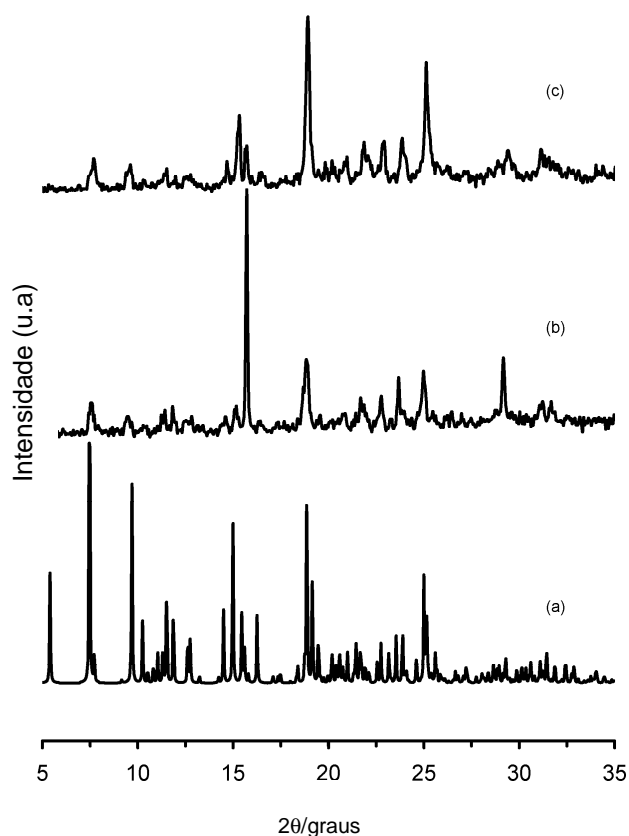


Fig. 2.1. Padrões de raios-X de pós de (a) $[\text{Eu}(\text{NTA})_3]_2 \cdot \text{Bpym}$ (**4**) (calculado), (b) $[\text{Eu}(\text{NTA})_3]_2 \cdot \text{Bpym}$ (**4**) (experimental) e (c) $[\text{Gd}(\text{NTA})_3]_2 \cdot \text{Bpym}$ (**5**) (experimental). O Programa PowderCell²⁶ foi usado para produzir o padrão simulado a partir dos dados cristalográficos de **4**.

As formulações dos compostos **2-5** foram confirmadas por RMN de ^1H , para os complexos de Eu, e análise elementar. Embora o estado fundamental do európio(III) seja um estado diamagnético, outros estados paramagnéticos são termicamente acessíveis²⁷. Por esta razão, há compostos claramente paramagnéticos com desvios químicos distribuídos na região entre -30 e 90 ppm²⁸, e outros com paramagnetismo muito baixo ou mesmo nulo.

Neste trabalho nenhum dos dois compostos de európio exibe sinais de ^1H RMN fora do intervalo entre 0 e 11 ppm. São encontradas ressonâncias bem definidas entre 7 e 8 ppm para os fragmentos naftilo. Os desvios químicos do ligando fenantrolina no complexos $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ (**2**) não são muito diferentes daqueles no ligando livre ou dos descritos para compostos diamagnéticos semelhantes de lantânio ou de lutécio¹⁵. No caso do complexos bimetalico, $[\text{Eu}(\text{NTA})_3]_2\cdot\text{Bpym}$, (**4**) observam-se dois sinais largos a desvios químicos de 10,90 e 8,37 ppm para os prótons do ligando, desviados para baixo campo, em relação às ressonâncias do ligando livre (8,96 ppm e 7,52 ppm em CD_3CN). A presença de dois sinais é uma evidência da formação de um complexos binuclear simétrico.

Os precursores $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) e $\text{Gd}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os ligandos 2,2'-bipirimidina e hidrato de 1,10-fenantrolina, e os compostos **2** – **5** foram examinados por termogravimetria. A Figura 2.2 mostra os resultados para o composto **2** e os reagentes **1** e Phen. Ambos os ligandos orgânicos, depois da perda de água de cristalização no caso do hidrato de fenantrolina, se decompõem num só passo até 300 °C, com uma perda de massa de 100%.

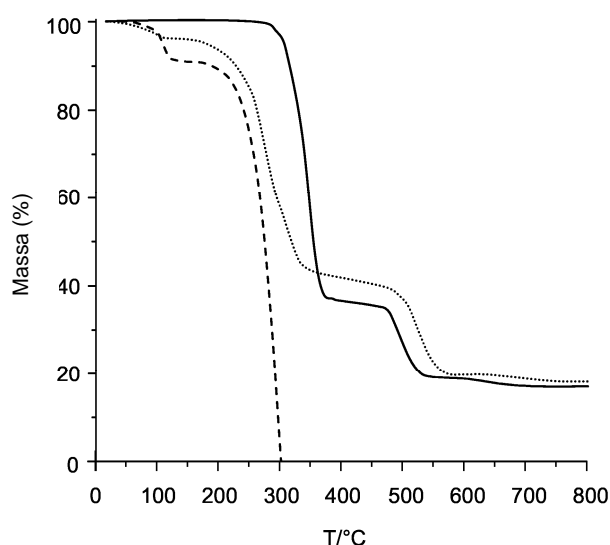


Fig. 2.2. TGA de $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ (**2**) (—), $\text{Phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (---) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (.....).

Os precursores $\text{Ln}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sofrem uma perda de massa até 100 °C correspondente à remoção de água de coordenação. Grande parte da decomposição toma lugar em dois passos, onde o primeiro ocorre entre 100 e 350 °C (54% de perda de massa para o Eu, 63% para o Gd), e o segundo entre 350 e 600 °C (21% de perda de massa para o Eu, 19% para o Gd). Finalmente, uma pequena perda de massa de 2% ocorre entre 600 e

700 °C para ambos os compostos, deixando uma massa residual de 18% para o composto de Eu e 14% para o de Gd.

As curvas de análise termogravimétrica dos produtos **2-5** são muito semelhantes e não mostram perda de massa até cerca de 200 °C. Uma decomposição em dois passos é então observada, semelhante à existente para os reagentes $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mas a temperaturas mais altas, entre 250 °C e 390 °C (63,5% de perda de massa para **2**), e entre 390 e 575 °C (18,1% de perda de massa para **2**). Para o composto **4**, esta decomposição é um pouco diferente, porque o primeiro passo corresponde a 59,1% de perda de massa, e o segundo a 20,1%. Finalmente, a TGA mostra uma perda de massa de 1,9% entre 575 e 720 °C, deixando um resíduo de cerca de 17 e 19 % para os compostos de Eu, **2** e **4** e de 18% para os compostos de Gd, **3** e **5**.

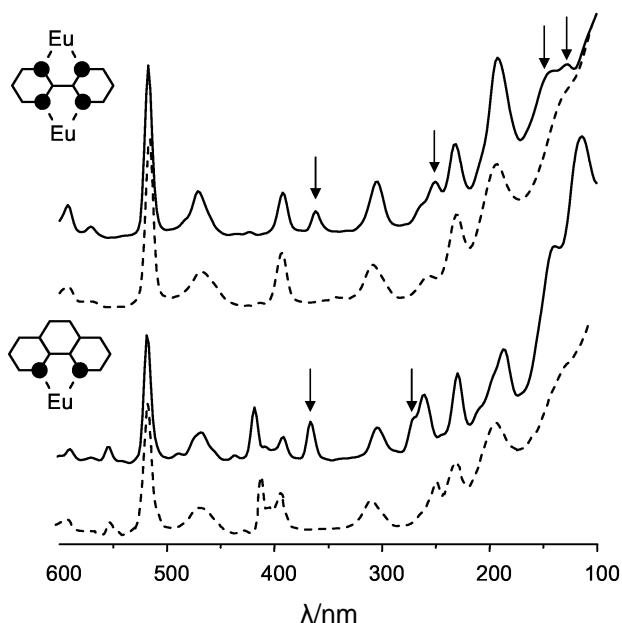


Fig. 2.3. Comparação dos espectros de Raman dos compostos **2** e **4** com a soma ponderada dos reagentes. Em baixo: $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot \text{Phen}$ (**2**) (—), $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Phen}$ (---). Em cima: $[\text{Eu}(\text{NTA})_3]_2 \cdot \text{Bpym}$ (**4**) (—), $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Bpym}$ (---). As setas assinalam as bandas atribuídas aos modos $\nu_{\text{Ln-N}}$.

A Figura 2.3 mostra os espectros de Raman dos compostos **2** e **4** (linhas sólidas), e os dos correspondentes reagentes $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) e 1,10-fenantrolina ou 2,2'-bipirimidina (soma ponderada, linhas a tracejado) na região 100–600 cm^{-1} . O espectro de **2** ($\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot \text{Phen}$) é bem descrito pela soma dos espectros dos reagentes, com a notável excepção de duas bandas novas a 366 e 269 cm^{-1} . De facto, as bandas dos ligandos

Phen e Bpym são só marginalmente afectados pela complexação nesta região, mostrando pequenos desvios de números de onda ou mudanças de intensidade. Para o composto **3** ($\text{Gd(NTA)}_3\cdot\text{Phen}$, não mostrado), uma comparação similar revela o mesmo comportamento, com duas novas bandas a 366 e 272 cm^{-1} . Estas observações relacionam claramente a presença destas bandas com as novas ligações Eu-N e Gd-N. Tendo por base a simulação computacional das frequências harmónicas para os compostos modelo $[\text{Eu(Phen)(H}_2\text{O)}_3(\text{OH})_3]$ e $[\text{Eu(Phen)(acac)}_3]$, as bandas a 366 e 269 cm^{-1} para o composto **2** são atribuídas aos modos de alongamento simétrico e assimétrico ($\nu_s\text{Eu-N}$ e $\nu_{as}\text{Eu-N}$), respectivamente. Analogamente, as bandas a 366 e 272 cm^{-1} para o composto **3** são atribuídas aos modos $\nu_s\text{Gd-N}$ e $\nu_{as}\text{Gd-N}$, respectivamente.

No que diz respeito aos compostos binucleares, além dos modos descritos anteriormente (362 e 250 cm^{-1} para o composto $[\text{Eu(NTA)}_3]_2\cdot\text{Bpym}$, **4**, 365 e 231 cm^{-1} para o composto $[\text{Gd(NTA)}_3]_2\cdot\text{Bpym}$, **5**), a comparação na Figura 2.3 revela duas novas bandas na região de baixos números de onda. Dado que **4** e **5** contêm quatro ligações lantanídeo-azoto, as novas bandas podem ser relacionadas com os restantes modos de vibração.

A observação dos novos modos de vibração em IV não foi possível, visto que estão abaixo do limite do aparelho usado. No intervalo entre 400 e 1600 cm^{-1} , as bandas observadas dos compostos **2** a **5** têm uma correspondência unívoca com as bandas dos reagentes. No entanto, a redução do conteúdo de água nos quatro complexos relativamente a $\text{Eu(NTA)}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é claramente evidente na região de 3000 a 3600 cm^{-1} (modos de alongamento de OH), e está de acordo com os resultados de termogravimetria.

As estruturas cristalinas de $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Phen}$ (**2**) e $[\text{Eu(NTA)}_3]_2\cdot\text{Bpym}$ (**4**) foram determinadas por difracção de raios-X. Alguns comprimentos e ângulos de ligação estão listados na Tabela 2.2. O composto **2** é mononuclear (Figura 2.4). O átomo de európio está coordenado aos átomos de azoto do ligando Phen à distância de $2,584(2)$ e $2,586(2)\text{ Å}$, e aos átomos de oxigénio dos três ligandos NTA com distâncias no intervalo de $2,357(2)$ a $2,391(2)\text{ Å}$. O composto **4** é binuclear com os dois átomos de európio ligados através do ligando Bpym que está situado no centro de simetria cristalográfico, pelo que assim, toda a molécula é exactamente centrossimétrica (Figura 2.4). Os valores das distâncias Eu-N são de $2,598(8)$ e $2,621(6)\text{ Å}$, e as distâncias Eu-O situam-se no intervalo de $2,311(6)$ a $2,384(7)\text{ Å}$, valores que são similares aos correspondentes do complexo com Bipy¹⁴. As

distâncias Eu–N_{Bpym} para **4** são ligeiramente mais longas do que distâncias Eu–N_{Phen} observadas para **2**, enquanto que as distâncias Eu–O_{NTA} para **4** são ligeiramente mais curtas do que as encontradas para **2**. A distância intramolecular Eu...Eu em **4** é de 6,856(1) Å.

Os poliedros de coordenação podem ser considerados como antiprismas quadrangulares distorcidos com duas faces quadradas. Os ligandos bidentados ocupam lados opostos nos quadrados. Em **2** as duas faces são definidas por N1, N2, O20, O21 e por O40, O41, O60, O61. Num antiprisma quadrado estas faces seriam planares, mas aqui as faces estão desviadas das diagonais N1...O21 e O40...O61 com ângulos de 13,5° e 28,6°. Para comparação, os ângulos correspondentes são de 0° e 21,8° para uma bipirâmide trigonal alongada, e ambos de 29,5° para um dodecaedro²⁹. No composto **4**, as faces quadradas são O20, O21, O60, O61 e O40, O41, N1, N2* com ângulos de desvio de 20,2° e 24,6° em relação às diagonais O21...O61 e O40...N1. O antiprisma quadrangular está distorcido em direcção a uma bipirâmide trigonal alongada para **2** e para um dodecaedro em **4**. Para ambas as estruturas os ligandos bidentados estão dispostos em volta do átomo de európio nos cantos de tetraedro achatado que tem os dois maiores ângulos no intervalo 143-145°.

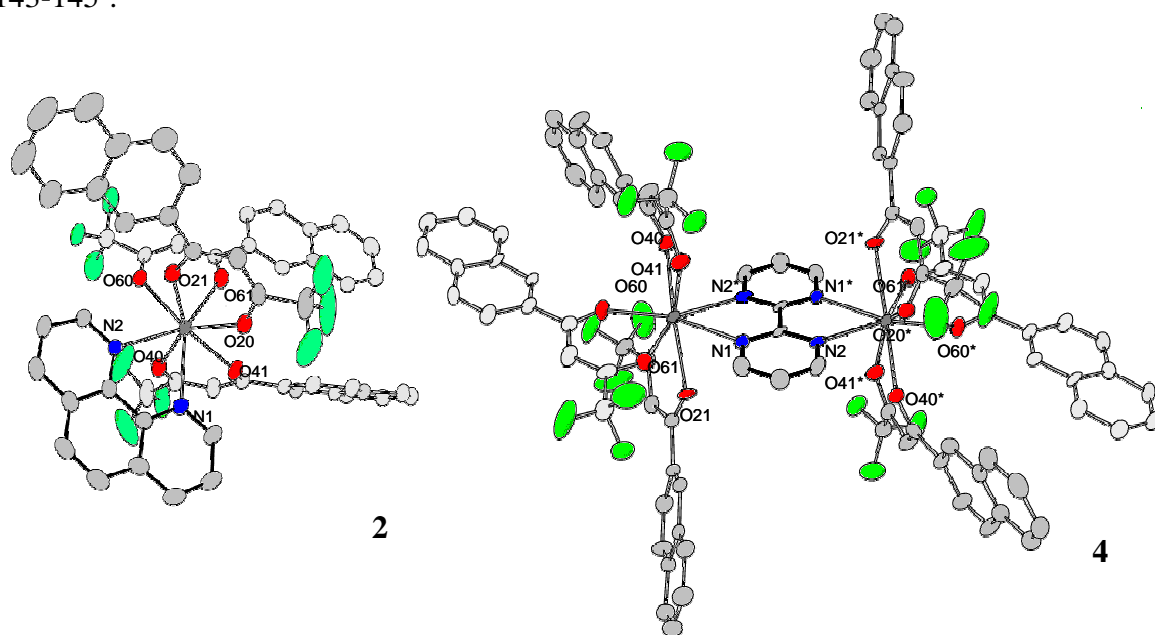


Fig. 2.4. Estrutura molecular de Eu(NTA)₃·Phen (**2**) e de [Eu(NTA)₃]₂·Bpym (**4**) com numeração atômica. As elipsóides estão desenhadas com um nível de probabilidade de 50 % e os átomos de hidrogénio foram omitidos.

Tabela 2.1. Refinamento de estrutura e dados cristalográficos

	2	4
Formulação molecular	Eu(NTA) ₃ ·Phen·C ₄ H ₁₀ O	[Eu(NTA) ₃] ₂ ·Bpym
Fórmula empírica	C ₅₈ H ₄₂ EuF ₉ N ₂ O ₇	C ₉₂ H ₅₄ Eu ₂ F ₁₈ N ₄ O ₁₂
Massa molecular (g mol ⁻¹)	1201,99	2053,48
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	9,624(1)	10,046(1)
<i>b</i> (Å)	13,332(2)	12,731(1)
<i>c</i> (Å)	21,554(2)	17,356(2)
α (°)	83,447(2)	106,323(2)
β (°)	85,290(2)	97,140(2)
γ (°)	70,191(2)	101,931(2)
<i>V</i> (Å ³)	2582(1)	2044,4(4)
<i>Z</i>	2	1
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,546	1,668
<i>T</i> (K)	120	120
Reflexões recolhidas	29388	14713
Independentes (<i>R</i> _{int})	14359 (0,044)	9412 (0,079)
Observadas [<i>I</i> > 3 σ <i>I</i>]	13251	6857
<i>R</i> índices [<i>I</i> > 3 σ <i>I</i>] <i>R</i> ₁	0,036	0,074
<i>wR</i> ₁	0,041	0,071
Bondade do ajuste	1,053	1,163
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ /e Å ⁻³	2,5(1), -1,4(1)	5,6(3), -2,9(3)

Tabela 2.2. Alguns comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para **2** e **4**.

	2	4
Eu–N	2,586(2)	2,598(8)
	2,584(2)	2,621(6)
Eu–O	2,348(2) — 2,396(2)	2,311(6) — 2,384(7)
Eu–Eu*		6,856(1)
O–Eu–O	70,31(7) — 71,08(7)	71,5(2) — 71,7(2)
N–Eu–N	63,66(7)	62,4(2)

2.2. Estudos de fotoluminescência

A Figura 2.5 mostra os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente dos compostos $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot \text{Phen}$ (**2**) e $[\text{Eu}(\text{NTA})_3]_2 \cdot \text{Bpym}$ (**4**) excitados a cerca de 400 nm. Ambos apresentam as linhas estreitas do tipo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$, típicas dos níveis de energia do íon Eu^{3+} e não se observam diferenças entre os dois compostos quanto ao número de componentes das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$. O desdobramento devido ao campo de ligandos local é particularmente evidente para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$, que apresentam 3 e 5 componentes de Stark, respectivamente. O número de componentes de Stark detectadas para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ sugere que o centro metálico ocupa um sítio de baixa simetria, sem centro de inversão de acordo com a maior intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A presença de uma só linha para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica claramente a existência de um único tipo de geometria de coordenação em volta do átomo de Eu, dado que esta transição ocorre entre dois estados não degenerados. Além disso, variações no comprimento de onda de excitação não produzem mudanças significativas aos espectros apresentados na Figura 2.5. A energia e larguras a meia altura das linhas intra- $4f^6$ são muito semelhantes nos compostos **2** e **4**, e só pequenas diferenças na intensidade das linhas em cada transição são detectadas.

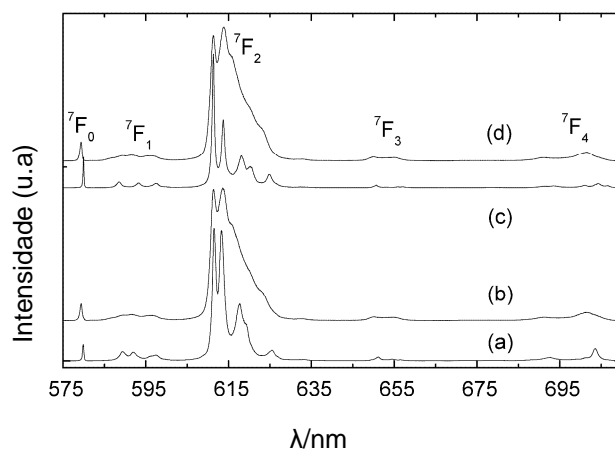


Fig. 2.5. Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente de (a) $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot \text{Phen}$ (**2**), (b) solução em etanol de **2**, (c) $[\text{Eu}(\text{NTA})_3]_2 \cdot \text{Bpym}$ (**4**) e (d) solução em etanol de **4**.

Na Tabela 2.3 estão registrados os valores da energia das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ para os compostos **2** e **4**. Nesta tabela, pode-se assumir a mesma energia (dentro da resolução

experimental de $1,5 \text{ cm}^{-1}$) para a linha de emissão de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nos compostos **2** e **4**, o que sugere, admitindo a validade do efeito nefelauxético, o mesmo número e tipo de primeiros ligandos em volta do átomo de európio nos dois compostos.^{30,31}

Tabela 2.3. Energia ($\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$) das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ para $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ (**2**), $[\text{Eu}(\text{NTA})_3]_2\cdot\text{Bpym}$ (**4**) e respectivas soluções em etanol. É também apresentado o parâmetro fenomenológico N_v ($k=2$) (cm^{-1})

	2		4	
	Sólido	Solução em Etanol	Sólido	Solução em Etanol
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	17244,4	17259,2	17241,4	17260,7
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	16965,0	16954,9	16990,9	16954,9
	16893,3	16901,9	16854,9	16901,9
	16740,6	16774,3	16739,2	16774,3
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	16353,2	16355,9	16357,2	16355,9
	16306,6	16297,3	16294,6	16297,3
	16189,1	16244,3	16178,6	16244,3
	16146,0	16129,0	16122,5	16129,0
	15985,9	16044,9	16002,6	16044,9
ΔE ($J=1$)	224,4	—	251,7	—
N_v ($k=2$)	1082,7	—	1178,6	—

A determinação dos parâmetros a e N_v , definidos no 1º capítulo, permite a discussão do potencial de interação entre os ligandos mais próximos e o centro metálico, ilustrando assim, as diferenças entre as duas estruturas moleculares. Os valores obtidos para a e N_v são de $0,361$ e 1083 cm^{-1} para **2** e de $0,081$ e 1179 cm^{-1} para **4**, respectivamente (Tabela 2.3). Como já se demonstrou por difracção de raios-X e pelos espectros de fotoluminescência (energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), os dois complexos têm uma primeira esfera de coordenação idêntica. Assim, a base mais fraca, Bpym ($\text{p}K_a=0,6$), doa menos densidade electrónica ao centro metálico do que Phen ($\text{p}K_a = 4,9$). Para comparação, o correspondente valor de N_v para o complexo precursor $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) é $789,8 \text{ cm}^{-1}$. Isto significa que os níveis de Stark dos compostos **2** e **4** estão mais espaçados energeticamente.

A Figura 2.5 mostra os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente de soluções em etanol dos compostos **2** e **4** ($80 \mu\text{M}$). As mudanças mais evidentes são notadas nas larguras a meia altura das linhas intra- $4f^6$. Por exemplo, a largura a meia altura da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, aumenta de 10 e 7 cm^{-1} nos compostos sólidos **2** e **4**, respectivamente,

para 18 e 16 cm^{-1} nas correspondentes soluções em etanol. Além disso, a energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ sofre um desvio para o azul, quando comparada com os valores determinados para os respectivos compostos sólidos (Tabela 2.3). O aumento da largura de banda a meia altura indica que a solubilização de **2** e **4** em etanol induz uma menor homogeneidade na esfera de coordenação em volta do metal. Além disso, como já foi referido, mudanças na frequência da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ também indicam alterações no número ou tipo de ligandos da primeira esfera de coordenação³¹. De facto, um desvio para o azul da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é consistente com a diminuição da natureza covalente da ligação dos primeiros grupos de coordenação ao metal^{31,32}. Tendo em conta a menor covalência da interacção entre os iões Eu^{3+} e os grupos OH que pertencem ao solvente, em comparação com a determinada para as ligações Eu-N e Eu-O^{31,32}, é razoável a proposta da incorporação de algum grupos OH do solvente na primeira esfera de coordenação do metal.

O decaimento de $^5\text{D}_0$ para os composto **2** e **4** e das respectivas soluções em etanol foi acompanhado ao longo do tempo através da medição da componte de Stark principal de $^7\text{F}_2$ (comprimento de onda de excitação a 395 nm). Como se vê na Figura 2.6, curvas exponenciais simples puderam ser usadas como funções de ajuste dos resultados experimentais e os tempos de vida obtidos, τ , estão descritos na Tabela 2.4. Uma diminuição de cerca de 35-40% é observada nas soluções em etanol, em comparação com os compostos sólidos.

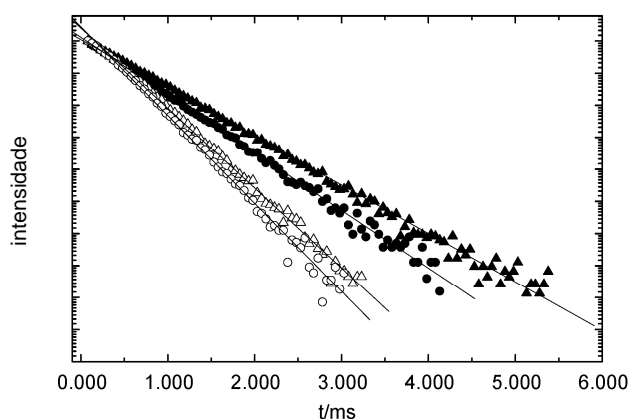


Fig. 2.6. Curvas de decaimento à temperatura ambiente das linhas $^7\text{F}_2$ com um comprimento de onda de excitação de 395 nm para $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ (**2**) (▲), uma solução em etanol de **2** (□), $[\text{Eu}(\text{NTA})_3]_2\cdot\text{Bpym}$ (**4**) (●) e uma solução em etanol de **4** (○). Notar que a escala é logarítmica

Os valores encontrados para q , k_r e k_{nr} dos compostos **2** e **4** e respectivas soluções alcoólicas estão listados na tabela 2.4. Comparando os valores de k_r e k_{nr} determinados para os dois compostos, nota-se que **4** tem valores um pouco mais altos, mas que induzem aproximadamente o mesmo valor de q ($\approx 40\%$), visto que k_r e k_{nr} aumentam os dois na mesma proporção. O correspondente valor descrito para o composto precursor $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é menor, $q = 29\%^1$, em concordância com um valor mais alto da contribuição k_{nr} induzida pela desactivação não-radiativa das moléculas de água.

Tabela 2.4. Tempos de vida experimentais de $^5\text{D}_0$ (τ), taxas de decaimento de $^5\text{D}_0$ experimental (k_{exp}), radiativo calculado (k_r) e não radiativo (k_{nr}) $^5\text{D}_0$ e eficiência quântica (q) para $\text{Eu(NTA)}_3\text{-Phen}$ (**2**), $[\text{Eu(NTA)}_3]_2\text{-Bpym}$ (**4**) e respectivas soluções em etanol.

	2		4	
	Sólido	Solução em etanol	Sólido	Solução em etanol
τ (ms)	$0,662 \pm 0,005$	$0,399 \pm 0,003$	$0,556 \pm 0,005$	$0,372 \pm 0,005$
k_{exp} (ms^{-1})	1,5	2,5	1,8	2,7
k_r (ms^{-1})	0,6	1,1	0,7	1,1
k_{nr} (ms^{-1})	0,9	1,4	1,1	1,6
q (%)	40,2	45,0	39,1	42,2

A solubilização de $\text{Eu(NTA)}_3\text{-Phen}$ (**2**) e $[\text{Eu(NTA)}_3]_2\text{-Bpym}$ (**4**) em etanol produz um pequeno aumento da eficiência quântica do nível $^5\text{D}_0$, em contraste com a diminuição do valor de τ em comparação com o determinado para os compostos sólidos. Isto é essencialmente devido ao aumento da probabilidade de transição radiativa, k_r , relacionada com o alargamento das linhas intra- $4f^6$ (Figura 2.5). A probabilidade de transição não radiativa, k_{nr} , também aumenta em comparação com a determinada para os compostos sólidos, indicando o aparecimento de um canal não radiativo de desocupação do nível $^5\text{D}_0$ em soluções em etanol. Este resultado é concordante com a possibilidade, já referida, da presença de osciladores OH na primeira esfera de coordenação em torno do metal.

Apesar das diferenças estruturais dos compostos **2** e **4**, estes apresentam eficiências quânticas similares dos níveis $^5\text{D}_0$. De modo a interpretar este resultado, determinaram-se as energias dos estados singuleto (S_1) e tripleto (T_1) dos ligandos a partir dos espectros de absorção e de emissão dos compostos de Gd(III) **3** e **5** que são isostruturais de **2** e **4**. Os espectros de absorção dos compostos **2** a **5** estão representados na Figura 2.7. Os espectros

dos compostos de európio são muito similares aos correspondentes de gadolínio, mostrando um pico de absorção à volta de 400 nm (25000 cm^{-1}) e um de menor intensidade à volta de 275 nm (36400 cm^{-1}). Estes picos podem ser originados a partir de estado S_1 que pertencem a diferentes ligandos (respectivamente N—N e NTA). Só o espectro do composto **2** apresenta picos de absorção associados às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_{1-2}$ intra- $4f^6$.

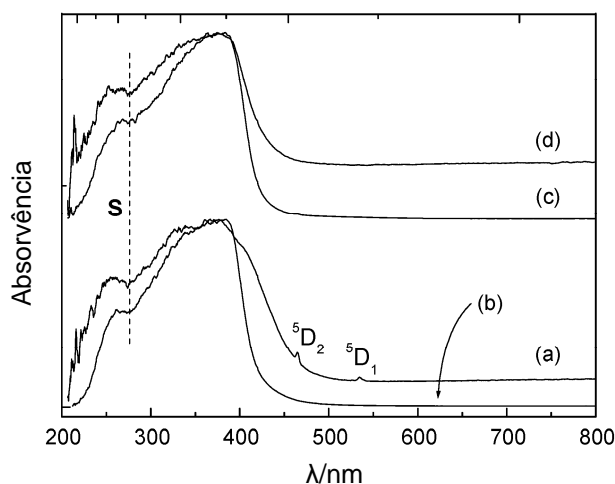


Fig.2.7.Espectro de absorção à temperatura ambiente de (a) $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Phen}$ (**2**), (b) $\text{Gd(NTA)}_3\cdot\text{Phen}$ (**3**), (c) $[\text{Eu(NTA)}_3]_2\cdot\text{Bpym}$ (**4**) e (d) $[\text{Gd(NTA)}_3]_2\cdot\text{Bpym}$ (**5**).

A Figura 2.8 mostra o espectro de emissão a 12 K do composto **3** (com comprimento de onda de excitação de 408 nm). Quatro bandas são observadas e as suas correspondentes energias, $21307,5 \pm 8,6$, $18474,6 \pm 4,3$, $17312,1 \pm 6,8$ e $16200 \pm 79\text{ cm}^{-1}$, foram determinadas por ajuste do espectro à soma de quatro funções gaussianas. As três componentes de menor energia correspondem à estrutura fina vibracional originada por um único estado tripleto. Esta última sugestão é baseada no facto que os três picos se encontram igualmente separados em energia ($1137 \pm 80\text{ cm}^{-1}$), que corresponde aproximadamente a uma progressão vibracional típica da emissão n,π^* para moléculas aromáticas³³. Além disso, valores de energia similares foram encontrados para o estado de tripleto de compostos de β -dicetonatos de Eu(III) ²⁰. A curva de decaimento do estado T_1 a menor comprimento de onda (a cerca de 18500 cm^{-1}) pôde ser ajustada a uma única função exponencial, deduzindo-se daí um tempo de vida de $3,14 \pm 0,05\text{ ms}$, que é um valor similar ao referido para outros ligandos β -dicetonato¹. Esta emissão de relativamente longa duração é concordante com a atribuição a uma estado de tripleto. Excluindo um ligeiro

desvio para o azul (340 cm^{-1}), os resultados relacionados com a energia do estado de tripleto no composto **5** são idênticos aos relacionados com o composto **3**. Isto significa que os estados T_1 de mais baixa energia dos ligandos **2** e **4** ocupam posições relativas semelhantes em relação aos níveis de Eu(III), e em particular estão ambos quase em ressonância com o estado excitado 5D_1 , fazendo com que as velocidades de transferência de energia entre estes níveis sejam muito similares nos compostos **2** e **4**. Consequentemente, os mecanismos de ocupação e desocupação do estado emissor 5D_0 devem ser essencialmente os mesmos, resultando em valores de q semelhantes.

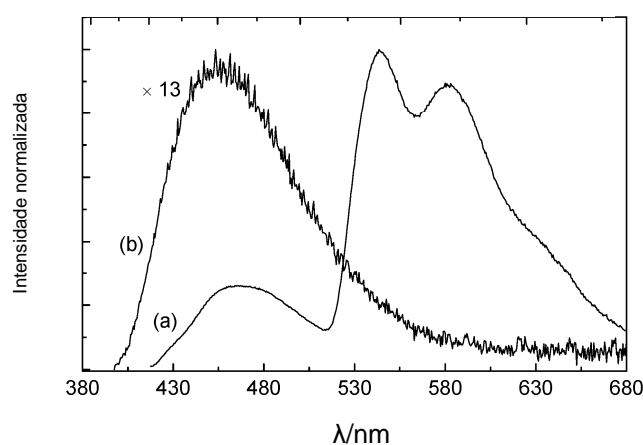


Fig. 2.8. Espectro de fotoluminescência de $\text{Gd(NTA)}_3\cdot\text{Phen}$ (**3**) com excitação a 408 nm a (a) 12 K e (b) temperatura ambiente.

O tempo de vida medido a 12 K da banda de energia mais alta ($21307,5\text{ cm}^{-1}$) no espectro de fotoluminescência do composto **3** ($\text{Gd(NTA)}_3\cdot\text{Phen}$, Figura 2.8) fica para além do limite de detecção do equipamento usado (0,05 ms). Ao aumentar a temperatura de 12 a 300 K a intensidade desta banda diminui aproximadamente de uma ordem de magnitude, enquanto que a emissão a partir de estados T_1 não pode ser detectada (Figura 2.9). Alterações óbvias nas duas emissões são também observadas no espectro de emissão (Figura 2.9). Enquanto que o espectro seguido a 544 nm (estados T_1) mostra uma larga banda entre 240 e 450 nm com, pelo menos, duas contribuições centradas a aproximadamente 320 e 390 nm, o espectro seguido à volta de 450 nm mostra só a última banda de excitação (máximo a cerca de 408 nm). De acordo com o observado nas medidas de absorção (Figura 2.7), pôde-se atribuir estas componentes aos estados S_1 que podem pertencer a diferentes ligandos (Phen e NTA, respectivamente).

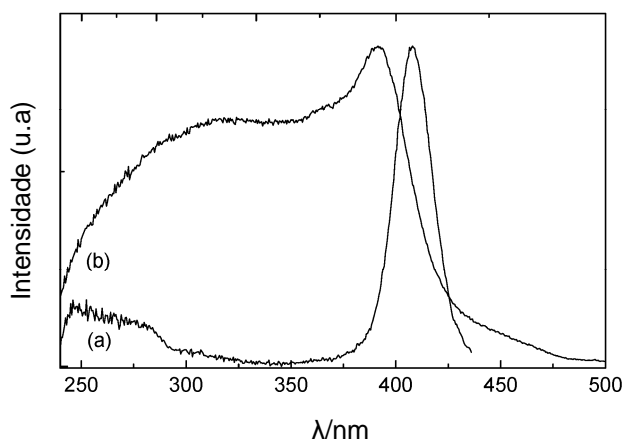


Fig. 2.9. Espectro de emissão de $\text{Gd}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ (**3**) a 12 K com excitação a (a) 450 e (b) 544 nm.

3. Conclusões

Neste trabalho os complexos de tris- β -dicetonatos $\text{Ln}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) foram usados como materiais de partida para a preparação de complexos mononucleares ou binucleares com bases de Lewis. As moléculas de água são facilmente substituídas por ligandos Phen e Bpym, dando os complexos $\text{Ln}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ e $[\text{Ln}(\text{NTA})_3]_2\cdot\text{Bpym}$. Para cada um dos ligandos azotados, os dados fisicoquímicos (análise elementar, difracção de raios-X de pó, análise termogravimétrica e espectroscopia vibracional) para os complexos de Eu e Gd são muito semelhantes, indicando que os compostos têm estruturas semelhantes. Os espectros de fotoluminescência dos complexos de európio são concordantes com as estruturas determinadas por difracção de raios-X, mostrando que os complexos são espécies únicas com os centros de $\text{Eu}(\text{III})$ situados em pontos de baixa simetria. Apesar dos complexos de Phen e Bpym terem ambientes de primeira esfera de coordenação semelhantes, as forças do campo cristalino total não são iguais, mostrando a influência da diferença das propriedades dos ligandos azotados. Além disso, os dois compostos $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ e $[\text{Eu}(\text{NTA})_3]_2\cdot\text{Bpym}$ apresentam eficiências quânticas similares para o estado $^5\text{D}_0$ ($\approx 40\%$), maior do que a encontrada para o complexo precursor $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\approx 29\%$), demonstrando que os mecanismos de ocupação-desocupação deste estado emissor devem ser essencialmente os mesmos.

4. Bibliografia

1. L. D. Carlos, C. de Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves, J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Mol. Phys.* 101 (2003) 1037.
2. L. C. Thompson, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K. A. Gschneider, L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, 1979, vol. 3, Cap. 25.
3. W. W. De Horrocks, M. Albin, *Prog. Inorg. Chem.* 31 (1984) 1.
4. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165.
5. G. N. A. Nallas, S. W. Jones, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6974.
6. L. R. Melby, E. Abramson, J. C. Caris, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5117.
7. H. Bauer, J. Blanc, D. L. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5125.
8. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. E. Silva, S. Alves, F. S. Farias, A. V. M. de Andrade, *J. Lumin.* 75 (1997) 255.
9. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, C. Mello Donegá, S. Alves Jr, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 233.
10. V. Tsaryuk, J. Legendziewicz, L. Puntus, V. Zolin, J. Sokolnicki, *J. All. Compd.* 300 (2000) 464.
11. R. C. Holz, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4640.
12. D. F. Moser, L. C. Thompson, V. G. Young, *J. All. Compd.* 303 (2000) 121.
13. L. C. Thompson, S. Berry, *J. All. Compd.* 323 (2001) 177.
14. L. C. Thompson, F. W. Atchison, V. G. Young, *J. All. Compd.* 277 (1998) 765.
15. K. Iftikhar, M. Sayeed, N. Ahmad, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 80.
16. R. C. Holz, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 5251.
17. A. K. Trikha, L. B. Zinner, K. Zinner, P. C. Isolani, *Polyhedron* 15 (1996) 1651.
18. H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sá, N. K. Ito, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3542.
19. O. L. Malta, M. A. C. dos Santos, L. C. Thompson, N. K. Ito, *J. Lumin.* 69 (1996) 77.
20. M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kaifu, T. Nakaya, *Synthetic Met.* 91 (1997) 259.
21. S. S. Braga, R. A. S. Ferreira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, L. D. Carlos, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11430.
22. S. S. Braga, R. A. S. Ferreira, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, L. D. Carlos, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 44 (2002) 261.
23. N. M. Shavaleev, Z. R. Bell, M. D. Ward, *Dalton Trans.* (2002) 3925.

24. N. M. Shavaleev, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward, *Dalton Trans.* (2003) 808.
25. J. Yuan, S. Sueda, R. Somazawa, K. Matsumoto, K. Matsumoto, *Chem. Lett.* 32 (2003) 492.
26. W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* 29 (1996) 301.
27. F. A. Hart, *Comprehensive Coordination Chemistry*, ed. G. Wilkinson, K. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon, Oxford, 1987, vol. 3, Cap. 39: *Scandium, Yttrium and the Lanthanides*.
28. R. E. Cramer, R. Dubois, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4125.
29. M. A. Porai-Koshits, L. A. Aslanov, *Struct. Chem.* 13 (1972) 244.
30. C. K. Jørgensen, *Prog. Inorg. Chem.* 4 (1962) 73.
31. S. T. Frey, W. De Horrocks Jr, *Inorg. Chim. Acta* 229 (1995) 383.
32. O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chem. Phys.* 282 (2002) 21.
33. M. F. Hazenkamp, G. Blasse, *Chem. Mater.* 2 (1990) 105.

CAPÍTULO 3

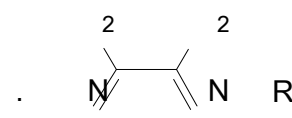
Estudos Espectroscópicos de Complexos de Európio (III) e Gadolínio (III) com Ligandos do Tipo β -Dicetonato e Diazabutadieno

Resumo

Complexos do tipo $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot (1,4\text{-bis}(x\text{-tolil})\text{-}1,4\text{-diaz}\text{-}1,3\text{-butadieno})$ [$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}; x = \text{orto}, \text{para}$] foram preparados pela reacção de $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com um equivalente do ligando quelante. Os complexos foram caracterizados por análise elementar, análise termogravimétrica, espectroscopias vibracionais e por espectroscopia de fotoluminescência. A simulação computacional foi utilizada para prever a geometria de coordenação, assim como para interpretar os espectros vibracionais. Nos compostos de európio(III) foram encontradas novas bandas activas em Raman a cerca de 440 e 479 cm^{-1} , que foram atribuídas aos modos $(\nu\text{Eu-N})_{\text{sim}}$ e $(\nu\text{Eu-N})_{\text{ass}}$, respectivamente. Uma terceira banda a 1185 cm^{-1} é associada ao alongamento simétrico da ligação $\text{N-C}_{(\text{anel})} + \text{C-C}_{(\text{DAB})}$, que está desviada cerca de 20 cm^{-1} para maior número de onda, do que o observado para a banda correspondente do ligando livre. Nos espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente dos dois complexos é observada a típica emissão vermelha do ião Eu^{3+} , atribuída às transições entre o primeiro estado excitado ($^5\text{D}_0$) e o multiplete do estado fundamental ($^7\text{F}_{0-4}$). Tendo por base os espectros de emissão à temperatura ambiente e medidas de tempos de vida, as eficiências quânticas do estado excitado foram estimadas como sendo inferiores a cerca de 3%, um valor considerado como bastante baixo. As baixas eficiências foram atribuídas à presença de canais não radiativos termicamente activados envolvendo transferência de carga ligando-metal. De facto, uma banda de transferência de carga foi detectada para o complexo de Eu(III) contendo o ligando *p*-tolil-DAB, por comparação do espectro de reflectância difusa deste composto e o do correspondente análogo de gadolínio (III).

1. Introdução

Os ligandos do tipo diazabutadieno, DAB, representados no Esquema 3.1, são ligandos com duas ligações duplas conjugadas com capacidade de funcionarem como ligandos quelantes neutros. Estes ligandos têm capacidade de formar, com



Esquema 3.1

uma grande variedade de metais de transição, compostos que poderão ter aplicações catalíticas¹⁻¹⁰. Dada a sua electroafinidade, estes ligandos podem oxidar certos metais, tornando-se assim, em ligandos mono ou dianiónicos. Esta variabilidade de estados de oxidação poderá tornar difícil a atribuição de um estado de oxidação ao metal.

Uma das classes de compostos de lantanídeos e diazabutadienos consiste nos compostos homolépticos do tipo $\text{Ln}(\text{Bu}^t\text{DAB})_3$ (com $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Yb}$ e $\text{R}_1 = \text{Bu}^t$ e $\text{R}_2 = \text{H}$). O carácter iónico destes compostos é tão acentuado, que estes compostos podem ser considerados como compostos do tipo $(\text{Ln}^{3+})(\text{Bu}^t\text{DAB}^-)_3$ ¹¹⁻¹³. Também existem espécies bimetalicas de lantanídeo e lítio com dois ligandos Bu^tDAB e halogenetos¹⁴. Outra classe de compostos inclui os compostos do tipo $(\text{Cp}')_2\text{LnDAB}$ (onde $\text{Cp}' = \text{Cp}^*, \text{Ind}, \text{Flu}$)¹⁵⁻¹⁸ ou $(\text{COT})\text{LnDAB}$ ¹⁹ (com $\text{COT} = (\text{ciclooctatetraeno})^{2-}$). Apesar de existir uma grande variedade de catalisadores com ligandos do tipo DAB, não foi encontrado qualquer catalisador eficiente constituído por lantanídeos e ligandos do tipo DAB.

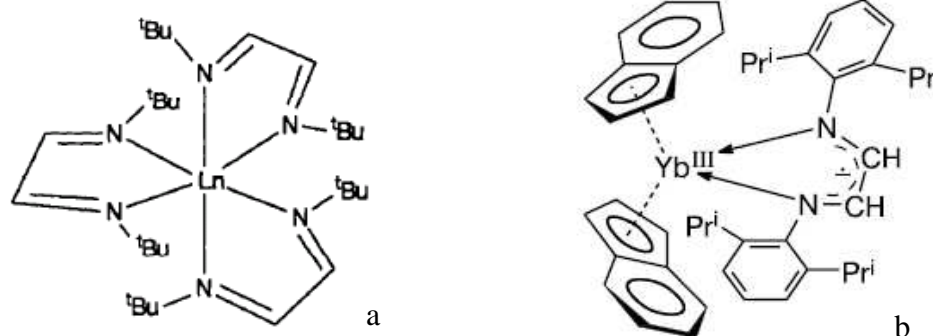


Fig. 3.1. Compostos de lantanídeos e ligandos diazabutadieno: (a) forma geral dos compostos homolépticos de Bu^tDAB ¹²; (b) $\text{Yb}(\text{Ind})_2(\text{ArDAB})$ ¹⁶

Até à presente data, não foram encontrados na literatura estudos de fotoluminescência de compostos com ligandos diazabutadieno e lantanídeos, o que é surpreendente, visto que estes têm semelhanças electrónicas e estruturais com agentes

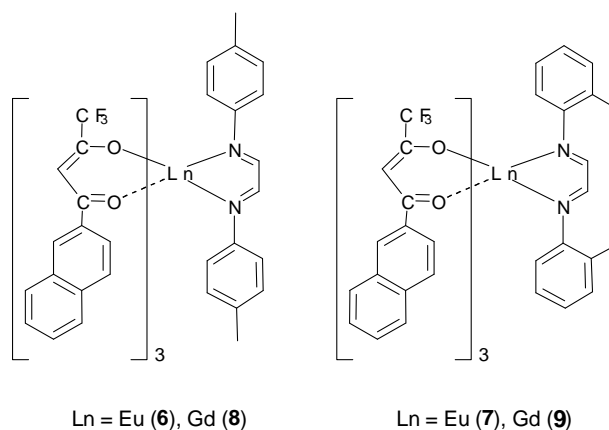
quelantes heteroaromáticos tão importantes como a bipyridina e a 1,10-fenantrolina. Assim, considerou-se importante realizar este estudo de modo a esclarecer a possível utilidade destes ligandos na área da fotoluminescência.

No presente trabalho, complexos de $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ contendo 1,4-diaza-1,3-butadienos com $\text{R}_1 = p\text{-tolilo}$, $o\text{-tolilo}$ e $\text{R}_2 = \text{H}$ (Esquema 3.1) foram preparados e caracterizados. Para comparação das propriedades de luminescência, os correspondentes compostos de $\text{Gd}(\text{III})$ foram também preparados.

2. Resultados e discussão

2.1. Síntese e análises termogravimétricas

Os complexos mononucleares $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot p\text{-tolil-DAB}$ [$\text{Ln} = \text{Eu}$ (**6**), Gd (**8**)] e $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot o\text{-tolil-DAB}$ [$\text{Ln} = \text{Eu}$ (**7**), Gd (**9**)] foram preparados através do tratamento de soluções de $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em clorofórmio com um equivalente do respectivo ligando diazabutadieno (Esquema 3.2).



Esquema 3.2

A Figura 3.2 mostra os resultados das TGA de $o\text{-tolil-DAB}$, $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot o\text{-tolil-DAB}$ (**7**). Foram obtidos traços similares para os compostos $p\text{-tolil-DAB}$, $\text{Gd}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot \text{DAB}$ (**6**, **8**, **9**, respectivamente). Os compostos $o\text{-tolil-DAB}$ e $p\text{-tolil-DAB}$ sublimam no intervalo de 100 a 230 °C. O perfil de decomposição dos precursores $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ está descrito no Capítulo 2 desta tese. As curvas de TGA dos complexos **6–9** são muito similares entre si e às dos reagentes $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e todos os

passos destes seis compostos ocorrem às mesmas temperaturas. Não há nenhum passo característico de ligando “livre”, indicando que os ligandos se encontram coordenados aos centros metálicos. A primeira perda de massa (3,0% para o composto **6**) corresponde à remoção de humidade residual. De seguida, a perda entre 100 e 350 °C é menor do que a observada para os reagentes (47,2% para **6**). Opostamente, o passo entre 350 e 600 °C corresponde a uma maior quantidade (34,3 % para **6**). Finalmente, a TGA mostra uma perda de aproximadamente 2% entre 575 e 720 °C, deixando um resíduo entre 13 e 16%.

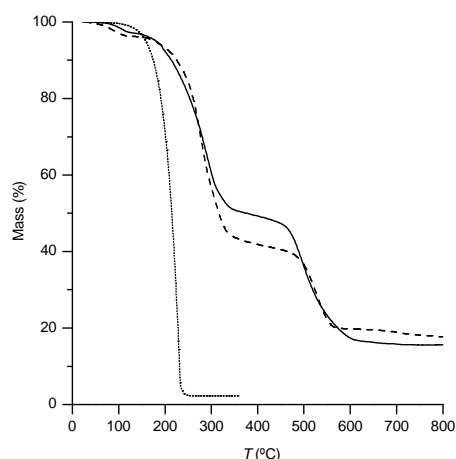


Fig. 3.2. TGA de Eu(NTA)₃·o-tolil-DAB (**7**) (—), o-tolil-DAB (.....) e Eu(NTA)₃·2H₂O (---)

2.2. Simulação computacional e espectros vibracionais

A Figura 3.3 mostra a geometria otimizada do ligando DAB em **6** ao nível B3LYP/CEP-4G. Os ligandos *p*-tolil-DAB adoptam uma configuração em pás de ventoinha, com os substituintes fenilo desviados de 33° e 42° do plano N=C–C=N, respectivamente, em direcções opostas. No ligando livre, a conformação de menor energia apresenta um ângulo de rotação semelhante (37°), mas do mesmo lado do plano N=C–C=N, e assim, os anéis fenilo são co-planares. Resultados semelhantes foram obtidos na simulação de *o*-tolil-DAB, com a excepção dos ângulos de torção dos anéis aromáticos, que são cerca de 10° maiores que em **6**, devido à presença dos substituintes metilo em posição *orto*. As distâncias Eu-N calculadas são de cerca de 233 pm, e o ângulo N-Eu-N é de 72° nos compostos **6** e **7**. As ligações Eu-N são mais curtas que as calculadas ao mesmo nível para os derivados de 2,2'-bipirimidina e 1,10-fenantrolina, descritas no Capítulo 2, sugerindo uma interacção maior nos presentes ligandos. Como resultado, as frequências calculadas para os modos de alongamento das ligações Eu-N são mais altas do que é

normalmente referenciado. De facto, a simulação computacional prevê que os modos de alongamento ocorram a cerca de 460 cm^{-1} (após correcção), com uma intensidade de Raman moderadamente alta e de fraca intensidade em IV.

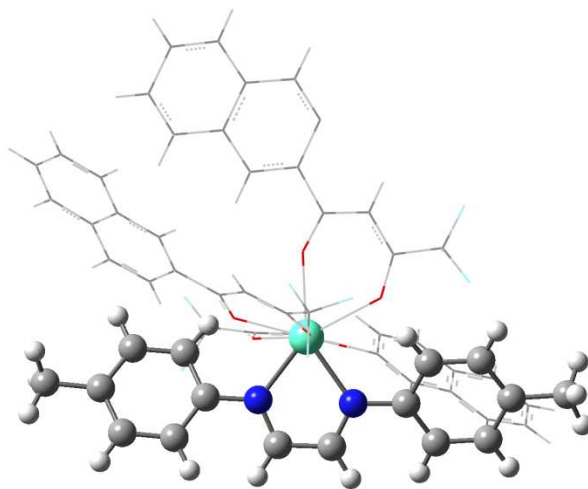


Fig. 3.3. Estrutura calculada de menor energia para o modelo $\text{Eu}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3 \cdot p\text{-tolil-DAB}$. O fragmento $(\text{NTA})_3$ foi retirado da estrutura cristalina de $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot \text{Phen}$ descrita no Capítulo 2.

Uma importante alteração de geometria após complexação ocorre nos comprimentos de ligações no fragmento diazabutadieno. Do ligando DAB livre para o complexo $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot p\text{-tolil-DAB}$ (**6**), os comprimentos das ligações $\text{N}-\text{C}_{(\text{anel})}$, $\text{N}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{C}$ são reduzidos em cerca de 2,2, 1,8, e 3,3 pm, respectivamente. Do mesmo modo, para o complexo $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot o\text{-tolil-DAB}$ (**7**), as mesmas ligações são reduzidas em 1,7, 1,8, e 2,9 pm, respectivamente. Este efeito é residual nas ligações $\text{C}-\text{C}$ aromáticas ($<1\text{ pm}$) e é ausente nas ligações $\text{C}-\text{CH}_3$. Esta contracção afecta os modos vibracionais, sendo previsto um desvio para maior número de onda após complexação. O efeito é particularmente evidente no modo que combina os alongamentos simétricos das ligações $\text{N}-\text{C}_{(\text{anel})} + \text{C}-\text{C}_{(\text{DAB})}$, com uma intensidade de Raman forte, em que é previsto um desvio de 20 cm^{-1} . Os valores calculados após correcção são de 1164 cm^{-1} para o ligando livre e de 1184 cm^{-1} para o modelo do complexo. Estes resultados são concordantes com o que sucede aos espectros vibracionais, como se demonstra abaixo.

Os espectros vibracionais de **6** e **7** são bem descritos pela soma dos reagentes que lhes deram origem, com alguns detalhes adicionais derivados do processo de complexação. A Figura 3.4 mostra duas regiões relevantes no espectro de Raman do composto **6** (traço (c)), e os dos reagentes $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (traço (b)) e $p\text{-tolil-DAB}$ (traço (a)).

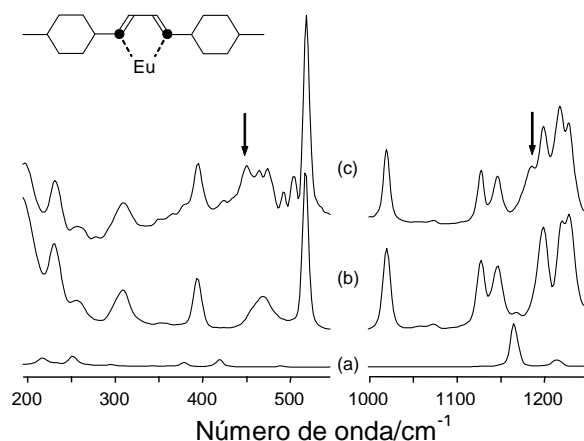


Fig. 3.4. Espectro de Raman de (a) *p*-tolil-DAB, (b) $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (c) $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot p\text{-tolil-DAB}$ (**6**). As setas indicam as bandas atribuídas aos modos $\nu\text{Eu-N}$ ($\approx 460 \text{ cm}^{-1}$) e ao alongamento simétrico das ligações $\text{N-C}_{(\text{anel})} + \text{C-C}_{(\text{DAB})}$ (1185 cm^{-1})

Os modos vibracionais que envolvem as ligações Eu-N foram procurados na região de baixos números de onda. As duas bandas observadas a 440 e 479 cm^{-1} não estão presentes nos espectros dos reagentes e ajustam-se bem às intensidades e números de onda previstos pela simulação computacional. Deste modo, estas bandas foram atribuídas a $(\nu\text{Eu-N})_{\text{sim}}$ e $(\nu\text{Eu-N})_{\text{ass}}$, respectivamente. Bandas idênticas são observadas a 449 e 473 cm^{-1} no espectro de Raman de **7**, em concordância com esta atribuição. Devido à sobreposição de bandas a análise do espectro de IV nesta região foi inconclusiva.

O efeito da complexação pode também ser observada na região de maiores números de onda da figura 3.4. As bandas correspondentes ao alongamento simétrico das ligações $\text{N-C}_{(\text{anel})} + \text{C-C}_{(\text{DAB})}$, são facilmente identificadas nos espectros dos ligandos livres e dos produtos, dada a sua forte intensidade em Raman. Como se pode ver, a banda forte a 1165 cm^{-1} do ligando DAB puro (traço (a)) move-se para 1185 cm^{-1} em **6** (traço (c)). O desvio de 20 cm^{-1} após a complexação está de acordo com a contração das ligações C-C e N-C entre o ligando livre e os complexos.

2.2. Estudos de fotoluminescência

A Figura 3.5 mostra os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente dos compostos $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot p\text{-tolil-DAB}$ (**6**) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot p\text{-tolil-DAB}$ (**7**) obtidos a partir da excitação ao comprimento de onda que maximiza a intensidade de emissão. Ambos os

espectros são compostos pela típica emissão vermelha do íon Eu^{3+} , atribuída às transições entre o primeiro estado excitado ($^5\text{D}_0$) e multipletto fundamental ($^7\text{F}_{0-4}$). É possível identificar 3 e 5 componentes de Stark das duas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$, o que indica que o centro metálico está localizado num sítio de baixa simetria. De acordo com a grande intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ não existe centro de inversão. Mudanças no comprimento de onda de excitação não produziram alterações significativas no número dos componentes da emissão, nem na sua energia. A presença de uma única componente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ sugere um só ambiente local em volta do metal. No entanto, o grande valor encontrado para a largura a meia altura de 26 cm^{-1} indica uma grande distribuição de ambientes de coordenação²⁰, provavelmente induzida pela natureza amorfa dos compostos. A semelhança entre os dois espectros é também notória na energia e largura de banda a meia altura das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,2}$. Este facto, e em particular a coincidência dos valores de energia para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, indica que a primeira esfera de coordenação em torno do centro metálico é similar nos dois compostos. Isto baseia-se no conhecimento de que a energia da transição se relaciona com o denominado efeito nefelauxético induzido pelos vizinhos mais próximos do átomo central^{21,22}.

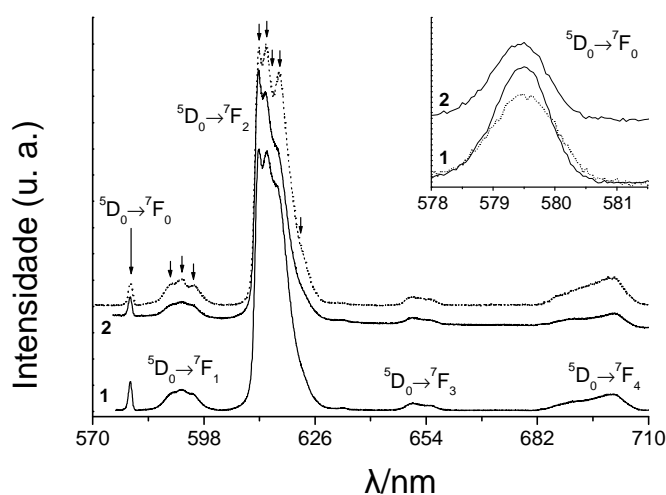


Fig. 3.5. Espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente dos compostos **6** e **7** excitados a 345 nm. A linha pontilhada corresponde ao espectro de **6** a 14 K e excitado a 365 nm.

Estas conclusões são também apoiadas pelos espectros de fotoluminescência a 14 K. Tirando pequenas alterações na intensidade relativa dos componentes de Stark da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, a energia, largura a meia altura e número de transições das transições intra- $4f^6$ são essencialmente as mesmas que as observadas à temperatura ambiente. No entanto, a intensidade integrada da emissão proveniente do nível 5D_0 depende fortemente da temperatura, apresentando o comportamento exibido na Figura 3.6 para $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot p\text{-tolil-DAB}$ (**6**). Para ambos os compostos, nenhuma emissão dos ligandos pôde ser detectada, sugerindo uma interacção efectiva entre estes e os centros de Eu(III) .

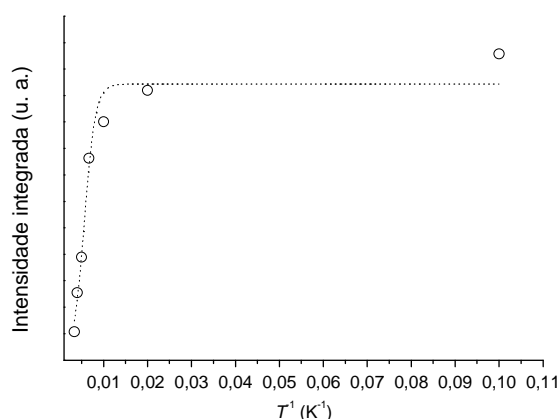


Fig. 3.6. Dependência da temperatura da emissão do nível 5D_0 para o composto **6** (o). A linha pontilhada corresponde ao ajuste usando a Equação 3.1.

Os espectros de excitação, monitorizados à volta da linha mais intensa do composto (Figura 3.7) permitem chegar à mesma conclusão. Os espectros exibem uma grande banda alargada entre 280 e 420 nm, com o máximo à volta de 345 nm, e nenhuma linha associada à excitação directa dos níveis $4f^6$ foi detectada. Isto sugere um processo eficiente de sensibilização entre os ligandos e o metal. O abaixamento da temperatura para 14 K induz um desvio para o vermelho a 365 nm e verifica-se o aparecimento de uma linha de baixa intensidade associada à excitação do nível 5D_2 , como é mostrado na Figura 3.7 para **6**. A banda larga pode ser devida aos níveis dos ligandos NTA e diiminas, visto que o espectro do mesmo tipo para $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em condições experimentais semelhantes é diferente dos expostos na figura 3.7²³.

O tempo de vida do estado 5D_0 , τ , foi medido em volta da linha mais intensa do espectro de fotoluminescência. Para ambos os compostos os resultados são bem descritos por uma função exponencial simples, revelando tempos de vida de $0,038 \pm 0,001$ e

$0,030 \pm 0,001$ ms para os compostos **6** e **7**, respectivamente. Estes valores são menores que o tempo de vida previamente encontrado para o complexo precursor²³.

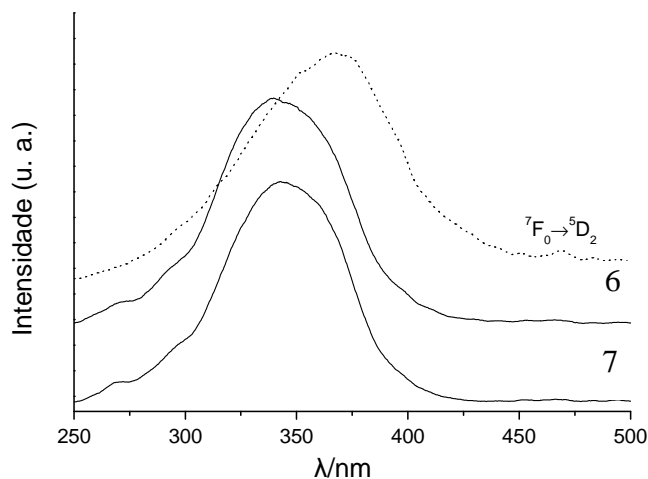


Fig. 3.7. Espectro de excitação à temperatura ambiente dos compostos **6** e **7** seguidos a 612 nm. A linha pontilhada corresponde a espectro de **6** detectado a 14 K.

O composto $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot p\text{-tolil-DAB}$ (**6**) tem o maior valor de q , induzido pelo maior valor de k_r (12 %) e menor k_{nr} (22 %). No entanto, ambos os compostos apresentam valores baixos da eficiência quântica de $^5\text{D}_0$ quando comparados com o encontrado para o precursor $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) ($q = 29\%$)²³, o que pode ser induzido pela maior contribuição de processos não radiativos encontrados em **6** e **7**. De facto, a dependência com a temperatura da emissão integrada I_{int} (Figura 3.5), sugere um mecanismo não radiativo termicamente activado. Este mecanismo de extinção é bem descrito pela expressão seguinte,

$$1/I_{\text{int}} = 1 + A \exp(-E_a/k_B T) \quad (3.1)$$

onde A é a razão entre os processos não radiativos e radiativos a $T = 0$ K, k_B a constante de Boltzmann e E_a a energia de activação do canal de decaimento. A energia de activação obtida é de $550 \pm 136 \text{ cm}^{-1}$, que a coloca num nível não radiativo em posição especialmente ressonante com o nível emissor do metal.

Tabela 3.1. Tempos de vida experimentais de 5D_0 (τ) e taxas de decaimento (k_{exp}), radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}) do nível 5D_0 e eficiências quânticas (q) para os compostos **6** e **7**

	τ (ms)	k_{exp} (ms ⁻¹)	k_r (ms ⁻¹)	k_{nr} (ms ⁻¹)	q (%)
6	0,038±0,001	26,32	0,82	25,50	3,1
7	0,030±0,001	33,33	0,72	32,61	2,2

Em complexos de Eu(III) os canais não radiativos termicamente activados podem envolver estados de transferência de carga ligando-metal, formada pela sobreposição orbital dos níveis do ligando e do metal. A extinção da fotoluminescência do európio via transições de transferência de carga termicamente activas é um fenómeno bem conhecido em sólidos moleculares e de complexos em solução²⁴⁻²⁷. Estes estados são geralmente difíceis de detectar por espectroscopia de absorção ou de emissão, e de facto a sua atribuição inequívoca e detecção foram só descritas para uns poucos compostos de lantanídeos²⁴⁻²⁷. A comparação dos espectros de reflectância difusa de Eu(III) e Gd(III) é uma ferramenta útil para detectar e descrever as transferências de carga ligando-metal, visto que a diferença de energia entre o estado excitado do Gd(III) e o estado fundamental é demasiado alto para permitir a detecção do estado de transferência por espectroscopia de UV-Vis. Por esse motivo, ao medir-se o espectro de Gd(III) só as contribuições que não estão relacionadas com os processos de transferência de carga são visíveis. Assim, na Figura 3.8 mostram-se os espectros de reflectância difusa dos compostos **6** e **8** (Ln(NTA)₃,*p*-tolil-DAB). A diferença aritmética entre as duas curvas é também representada, mostrando claramente a presença de uma banda de transferência de carga (centrada a cerca de 17800 cm⁻¹). Até onde é permitido saber, este é um dos exemplos mais claros onde a diferença aritmética entre dois espectros de reflectância difusa entre compostos isoestruturais de Eu(III) e Gd(III) permite a identificação explícita de estados de transferência de carga ligando-metal por meios directos. Infelizmente, de acordo com as dificuldades mencionadas, estes estados não podem ser identificados tão claramente nos espectros de reflectância difusa dos compostos **7** e **9** (Ln(NTA)₃,*o*-tolil-DAB).

A banda de transferência de carga observada no espectro de reflectância do composto **6** (Figura 3.8) não aparece de todo como banda de excitação (como se vê nos espectros de fotoluminescência da figura 3.5), indicando que a banda de transferência de carga é principalmente um canal de extinção. Isto é exactamente a mesma conclusão a que se chegou previamente através do estudo da dependência com a temperatura da intensidade de

emissão integrada do Eu(III) no composto **6** (Figura 3.6). De facto, a energia do nível não radiativo termicamente activado que deriva da Equação 3.1 está $550 \pm 136 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível $^5\text{D}_0$ (a $17256,3 \text{ cm}^{-1}$, Figura 3.5), está em excelente acordo com o máximo da banda de transferência de carga detectada pela diferença entre os espectros de reflectância de **6** e **8** (a cerca de 17800 cm^{-1} , Figura 3.8). Então, a baixa eficiência quântica de $^5\text{D}_0$ observada para os compostos **6** e **7** pode ser consistentemente atribuída a um decaimento não radiativo por intermédio do estado de transferência de carga, que está a mais baixas energias nestes compostos. Isto é concordante com os resultados experimentais previamente descritos que indicam que a eficiência quântica de $^5\text{D}_0$ diminui à medida que a energia dos estados de transferência de carga aumenta^{24,26}. Além disso, estudos teóricos recentes sobre os mecanismos de transferência de energia entre estados de transferência de carga entre os ligandos e os níveis do Eu(III) demonstram que o rendimento quântico do complexo (e assim a eficiência quântica de $^5\text{D}_0$) diminui drasticamente à medida que o baricentro do nível de transferência de carga se torna ressonante com o nível $^5\text{D}_0$ ²⁸. O rendimento quântico absoluto do composto **6** foi determinado pelo método de Wrighton *et al.*²⁹. O valor encontrado de 0,016% está de acordo com as previsões teóricas referidas anteriormente²⁸.

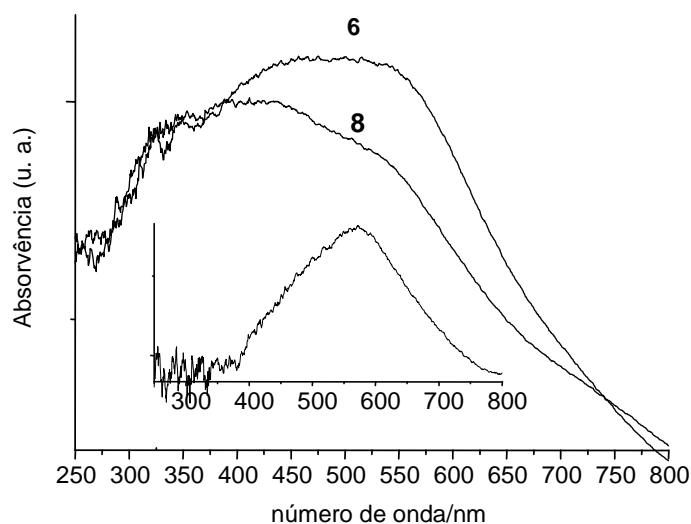


Figura 3.8. Espectros de reflectância difusa à temperatura ambiente dos compostos **6** e **8**. A diferença aritmética entre as curvas é também apresentada.

3. Conclusões

Novos complexos de tris- β -dicetonatos de európio e gadolínio foram preparados, contendo ligandos diazabutadieno (DAB) coordenados ao centro metálico. Assim, os complexos com a fórmula geral $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot n\text{L}$ já são conhecidos com $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, DMSO, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e DAB. Os complexos binucleares do tipo $[\text{Ln}(\text{NTA})_3]_2 \cdot \text{Bpym}$ ($\text{Bpym} = 2,2'$ -bipirimidina) também já são conhecidos. O motivo para a preparação destes derivados vem da medida de rendimento quântico de 0,75 para o composto $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{DMSO}$, que é uma das mais altas que foram encontradas para compostos de európio no estado sólido. Determinou-se que as eficiências quânticas variam consideravelmente com a natureza dos ligandos L , diminuindo pela ordem apresentada: $\text{L} = \text{DMSO}$ (62%), Phen (40%), Bpym (39%), H_2O (29%) e DAB (2-3%). A baixa eficiência quântica de $^5\text{D}_0$ para os complexos de diazabutadieno pode ser com certeza atribuída a um decaimento não radiativo através de um estado de transferência de carga ligando-metal, que tem uma energia consideravelmente baixa nestes compostos. O uso da espectroscopia de fotoluminescência, junto com espectroscopia vibracional e simulação computacional, podem assim permitir um quadro detalhado da natureza das interações ligando-metal nestes compostos de tris- β -dicetonatos.

4. Bibliografia

1. A. M. B. Rodriguez, A. Gabrielsson, M. Motevalli, P. Matousek, M. Towrie, J. Sebera, S. Zalis, A. Vlec, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 5016.
2. H. R. Liu, P. T. Gomes, S. I. Costa, M. T. Duarte, R. Branquinho, A. C. Fernandes, J. C. W. Chien, R. P. Singh, M. M. Marques, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 1314.
3. F. Hartl, M. P. Aarnst, H. A. Nieuwenhuis, J. van Slageren, *Coord. Chem. Rev.* 230 (2002) 107.
4. A. Vlček Jr, *Coord. Chem. Rev.* 230 (2002) 225.
5. J. Kieseewetter, W. Kaminsky, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 1750.
6. S. D. Ittel, L. K. Johnson, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1169.
7. S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000) 325.
8. A. C. Gottfried, M. Brookhart, *Macromolecules* 34 (2001) 1140.
9. L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6414.

10. V. C. Gibson, A. Tomov, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* (2002) 2261.
11. F. G. N. Cloke, H. C. Delemos, A. A. Sameh, *Chem. Commun.* (1986) 1344.
12. F. G. N. Cloke, *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993) 17.
13. M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, F. G. N. Cloke, C. I. Dalby, P. T. Matsunaga, R. A. Andersen, H. Schumann, J. Loebel, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.* 486 (1995) 177.
14. H. Görls, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem., Int. Ed.* 34 (1995) 673.
15. A. A. Trifonov, Y. A. Kurskii, M. N. Bochkarev, S. Muehle, S. Dechert, H. Schumann, *Russ. Chem. Bull.* 52 (2003) 601.
16. A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, V. N. Ikorskii, Y. A. Kurskii, S. Dechert, H. Schumann, M. N. Bochkarev, *Russ. Chem. Bull.* 53 (2004) 2736.
17. A. A. Trifonov, E. N. Kirillov, M. N. Bochkarev, *Russ. Chem. Bull.* 48 (2005) 382.
18. A. Scholz, K. H. Thiele, Z. Scholz, R. Weinmann, *J. Organomet. Chem.* 501 (1995) 195.
19. P. Poremba, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 549 (1997) 101.
20. C. W. Struck, W. H. Fonger, *Understanding Luminescence Spectra and Efficiency Using Wp and Related Functions*, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
21. L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. D. Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno, S. J. L. Ribeiro, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 10042.
22. O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chem. Phys.* 282 (2002) 21.
23. L. D. Carlos, C. de Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves, J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Mol. Phys.* 101 (2003) 1037.
24. R. Longo, F. R. G. E. Silva, O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 328 (2000) 67.
25. C. de Mello Donegá, S. J. L. Ribeiro, R. R. Gonçalves, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1727.
26. G. Blasse, N. Sabbatini, *Mater. Chem. Phys.* 16 (1987) 237.
27. J. C. G. Bünzli, P. Froidevaux, J. M. Harrowfield, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3306.
28. W. M. Faustino, O. L. Malta, G. F. de Sá, *J. Chem. Phys.* 112 (2005) 054109.
29. M. S. Wrighton, D. S. Ginley, D. L. Morse, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2229.

CAPÍTULO 4

Inclusão de compostos tris- β -dicetonato
de Eu(III) em ciclodextrinas

Resumo

Neste capítulo foi estudado o efeito da inclusão em ciclodextrinas na luminescência de complexos de európio. A ciclodextrina fornece uma segunda esfera de coordenação que pode induzir alterações nas propriedades de fotoluminescência do centro metálico. Tomando como referência o composto de inclusão de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em β -CD, foi estudado (i) o efeito da variação da dimensão dos ligandos e (ii) o efeito da variação das características da ciclodextrina.

O complexo $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot \text{Bipy}$ foi preparado pela reação de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com 2,2'-bipiridina, em quantidades equimolares. O complexo foi depois dissolvido numa mistura de clorofórmio e éter etílico e deixado a recrystalizar. Os cristais obtidos foram usados na determinação da estrutura por difracção de raios-X. Um composto de inclusão na proporção de uma molécula de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot \text{Bipy}$ para duas de β -CD foi obtido por co-precipitação a partir de uma mistura de solventes água/acetato de etilo.

Foi também preparado um composto de inclusão 1:1 entre a octakis(2,3,6-tri-*O*-metil)-ciclodextrina- γ (TRIMEG) e o complexo $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os resultados de fotoluminescência foram comparados com os obtidos para o correspondente aducto com a γ -CD nativa.

A formação de compostos de inclusão verdadeiros foi provada por difracção de raios-X de pós, análise termogravimétrica e espectroscopia de ressonância magnética de ^{13}C segundo o ângulo mágico. Os espectros de excitação e emissão dos compostos de európio foram medidos, e foram determinados os tempos de vida para o primeiro estado excitado ($^5\text{D}_0$) do Eu(III) . Em qualquer um dos compostos, os resultados indicam a presença de um só ambiente químico de baixa simetria em torno do metal. A inclusão dos complexos de európio nas ciclodextrinas aumenta a eficiência quântica da via de transferência de energia entre o ligando e o metal.

1. Introdução

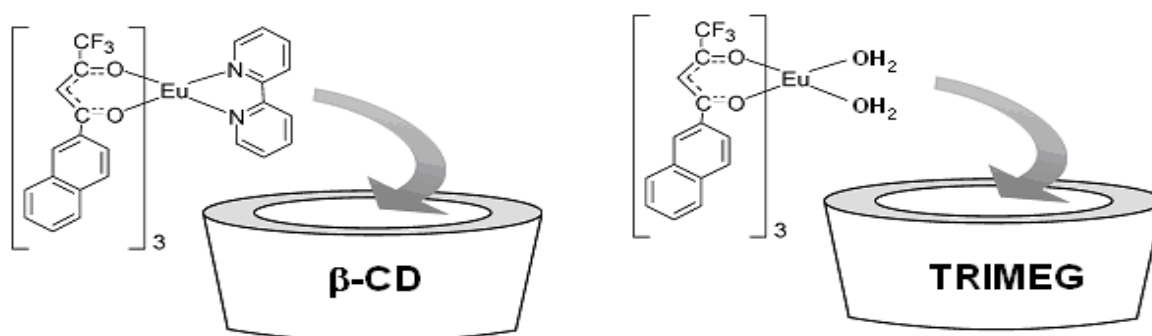
A inclusão de compostos do tipo β -dicetonato de európio em ciclodextrinas é já conhecida, nomeadamente a inclusão de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $\beta\text{-CD}$ ¹ e $\gamma\text{-CD}$ ² e a de $\text{Eu(DBM)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $\beta\text{-CD}$ ³.

Os estudos de luminescência revelaram que a inclusão do complexo $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $\beta\text{-CD}$ induz a emissão do estado singuleto dos ligandos, com a correspondente ineficiência do passo de transferência de energia do ligando ao metal¹. Esta perda de eficiência deve estar relacionada com a inclusão dos grupos 1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetato (NTA) na ciclodextrina, que por efeitos stereoquímicos pode levar à modificação da distribuição dos ligandos em torno do metal.

A existência de um ligando mais volumoso do que as moléculas de água pode induzir uma interacção menor entre o metal e a $\beta\text{-CD}$, evitando a ineficiência de transferência ligando-metal verificada para o aducto $\beta\text{-CD} \cdot \text{Eu(NTA)}_3$.

Por outro lado, uma investigação preliminar mostrou que a inclusão de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $\gamma\text{-CD}$, que tem um diâmetro de cavidade de 7,9 Å comparado com 6,2 Å da $\beta\text{-CD}$, induz um canal de transferência de energia entre o ligando e o metal mais eficiente². Soube-se desde então que a eficiência da sensibilização do Eu(III) pode ser incrementada com uma ciclodextrina modificada, TRIMEG, como hospedeiro, em vez da $\gamma\text{-CD}$.

No presente capítulo discute-se a inclusão de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot \text{Bipy}$ em $\beta\text{-CD}$. As propriedades de fotoluminescência do composto de inclusão foram estudadas e comparadas com o complexo não incluído. A estrutura cristalina do complexo solvatado $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot \text{Bipy} \cdot 0,44\text{CHCl}_3$ é descrita. É também descrita a síntese e caracterização do composto de inclusão de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em TRIMEG. Os resultados de fotoluminescência foram comparados com os obtidos para o correspondente aducto com a $\gamma\text{-CD}$ nativa.



Esquema 4.1

2.Resultados e discussão

2.1. Inclusão de $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}$ em $\beta\text{-CD}$

O composto $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}$ (**10**) foi preparado através da reacção de $\text{Eu(NTA)}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com 2,2'-bipiridina, numa razão equimolar em clorofórmio. O espectro de ^1H RMN de **10** (recristalizado) em CDCl_3 está de acordo com uma razão NTA:Bipy de 3:1. Só um conjunto de sinais foi observado para os protões do ligando Bipy entre 8,5 e 13,0 ppm (dois doubletos e dois sinais alargados), consideravelmente desviados para campo baixo em relação aos sinais do ligando livre (7,8-8,7 ppm)⁴, mas comparáveis aos medidos para outros complexos 1:1 de Bipy e complexos tris(β -dicetonato) de európio(III)^{4,5}. Não foi encontrada evidência para a dissociação do complexo em solução. Os sinais atribuídos aos grupos NTA aparecem como um único sinal a 3,45 ppm para os protões metínicos e vários sinais estreitos entre 7,4 e 7,9 ppm para os protões aromáticos. Cristais adequados para a cristalografia de raios-X foram obtidos por difusão lenta de éter etílico. A estrutura molecular encontra-se representada na Figura 4.1.

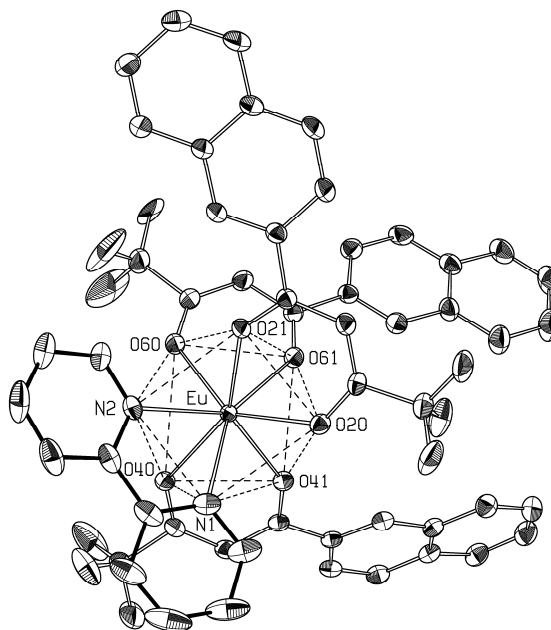


Fig.4.1. Estrutura molecular de $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}$ (**10**) em $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}\cdot 0,44\text{CHCl}_3$ com numeração dos átomos. As elipsóides térmicas são desenhadas a um nível de probabilidade de 50% e os átomos de hidrogénio foram omitidos para efeitos de clarificação.

A molécula co-cristalizou junto com o solvente, que estava desordenado e foi modelado com taxa de ocupação de 44%. O composto de európio é monomérico, com o metal coordenado aos átomos de azoto do ligando Bipy ($\text{Eu-N} = 2,57 \text{ \AA}$) e aos átomos de oxigénio

dos três grupos NTA ($\text{Eu-O} = 2,315\text{--}2,437 \text{ \AA}$). Estas distâncias são semelhantes às observadas para $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}$ não solvatado⁶, $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}\cdot 0,5(\text{Pr}^i\text{OH})$ ⁶ e para os complexos com Phen e Bpym, descritos no Capítulo 2 desta tese. O poliedro de cristalização é um prisma quadrangular distorcido, com os ligandos bidentados a ocupar lados opostos das faces quadradas. Estas faces são definidas pelos átomos N1, N2, O20, O21 e por O40, O41, O60, O61. Num antiprisma quadrangular, as faces seriam planares⁷, mas neste caso as diagonais $\text{N1}\cdots\text{O21}$ e $\text{O40}\cdots\text{O61}$ estão desviadas com ângulos de $9,0(1)^\circ$ e $3,3(1)^\circ$. No complexo $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}$ não solvatado existem duas moléculas cristalograficamente independentes com antiprismas quadrangulares bem definidos como poliedros de coordenação. O complexo solvatado com isopropanol é uma bipirâmide trigonal alongada distorcida⁶.

A adição de uma solução de $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}$ (**10**) em acetato de etilo a uma solução de $\beta\text{-CD}$ em água e acetato de etilo resultou num precipitado amarelo pálido que foi isolado por centrifugação e seco à temperatura ambiente. O produto, $\beta\text{-CD}\cdot\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}$ (**11**), foi caracterizado por análise elementar, difracção de raios-X de pós, termogravimetria, RMN de ^{13}C com rotação segundo o ângulo mágico, espectroscopias de infravermelho e de fotoluminescência. Apesar de se ter feito a reacção com um equimolar de complexo de európio e de $\beta\text{-CD}$, a análise elementar do produto é mais consistente com uma razão molar de 1:2. A análise do difractograma do produto mostra a formação de uma nova fase, pouco cristalina e diferente de qualquer um dos compostos de partida.

A Figura 4.2 mostra as curvas das análises termogravimétricas do composto **11**, dos compostos de partida, **10** e hidrato de $\beta\text{-CD}$, e da mistura física de **10** e $\beta\text{-CD}$ numa razão molar de 1:1. A $\beta\text{-CD}$ desidrata-se até 80°C (15%, 10 moléculas de água por molécula de $\beta\text{-CD}$). Não há qualquer outra alteração até que o composto funde e se decompõe a 230°C , e a 500°C é observada uma perda de massa completa. O composto **10** está completamente desidratado, visto que não se observa decomposição antes dos 250°C . Depois o composto decompõe-se em dois passos até 530°C , deixando uma massa residual de 20%.

Apesar da $\beta\text{-CD}$ e do complexo **10** começarem a decompor-se aproximadamente à mesma temperatura, nota-se claramente, que existem dois processos que se sobrepõem no termograma da mistura física. Tal demonstra que na mistura física os dois compostos apresentam um comportamento independente. Contudo, o mesmo não acontece no termograma do composto **11**, onde aproximadamente à mesma temperatura se observa um único passo de decomposição. O facto de não se conseguir observar a decomposição dos dois

componentes em separado é uma prova adicional para afirmar que se formou um composto de inclusão verdadeiro.

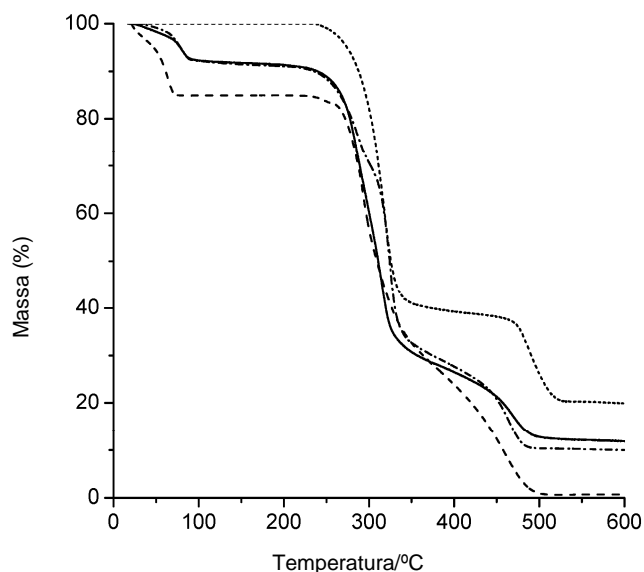


Figura 4.2. Perfis de TGA para β -CD (---), $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{Bipy}$ (**10**) (.....), uma mistura física 1:1 de β -CD e **10** (- · -), e o composto **11** (—).

No espectro de RMN de ^{13}C do composto β -CD- $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{Bipy}$ (**11**) no estado sólido observa-se o esperado alargamento dos sinais correspondente aos carbonos da β -CD. Observam-se também os sinais correspondentes ao hóspede, mas muito fracos e alargados. A presença de moléculas de hóspede $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{Bipy}$ estruturalmente intactas foi confirmada por espectroscopia de IV, onde se observam picos fortes correspondentes ao complexo de európio (1614 , 1299 e 793 cm^{-1}) e β -CD (1157 , 1079 e 1029 cm^{-1}). Estas bandas apresentam poucos desvios e as mesmas intensidades relativas que as dos compostos puros (composto **10** e hidrato de β -CD).

2.2. Inclusão de $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em γ -CD e TRIMEG

O aducto de $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) com γ -CD, designado como **12**, precipita como um pó amarelo pálido após a adição de uma solução do complexo **1** em etanol a uma solução aquosa saturada de γ -CD². A análise elementar indica que a razão molar no produto é sempre próxima de 1:1, mesmo que um excesso de γ -CD seja usado. O correspondente composto de inclusão com a TRIMEG (**13**), tem uma solubilidade muito superior e foi, assim, isolado por evaporação da solução reaccional até à secura. Os difractogramas mostram que o composto **13** é essencialmente amorfo, enquanto que **12** é microcristalino. Nenhum dos traçados contém

sinais atribuíveis ao hidrato de γ -CD ou ao composto **1** em bruto, o que é uma indicação inicial de que se formou um composto de inclusão⁸. Os compostos de gadolínio correspondentes a **12** e **13** foram também preparados, mas o traçado do difractograma de γ -CD-Gd(NTA)₃ é consideravelmente diferente do traçado de **12**. Isto significa que os dois aductos de γ -CD não são isomorfos e, deste modo, o composto de Gd não pode ser usado como modelo dos estados electrónicos do composto **12**.

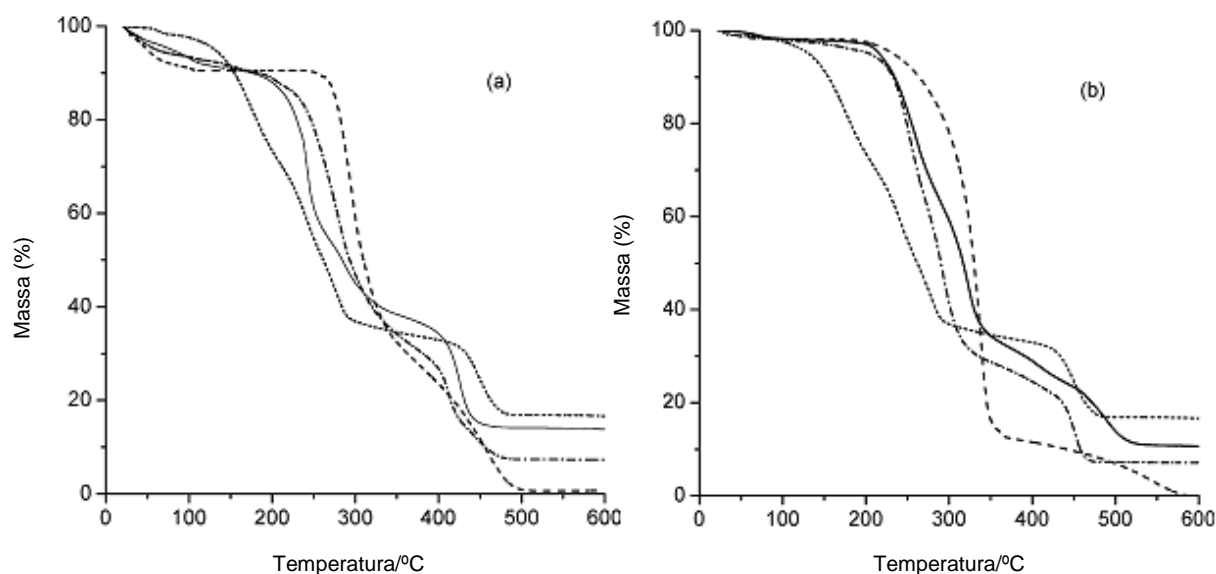


Figura 4.3. TGA de (a) composto de inclusão γ -CD-Eu(NTA)₃ (**12**) (—), Eu(NTA)₃·2H₂O (**1**) (.....), hidrato de γ -CD (---) mistura física 1:1 de γ -CD e **1** (- · - ·); (b) composto de inclusão TRIMEG-Eu(NTA)₃ (**13**) (—), composto **1** (.....), TRIMEG (---) e uma mistura física 1:1 de TRIMEG e **1** (- · - ·).

A Figura 4.3(a) mostra as curvas das análises termogravimétricas para **1**, γ -CD-Eu(NTA)₃ (**12**), hidrato de γ -CD e uma mistura física de Eu(NTA)₃·2H₂O (**1**) e γ -CD numa razão molar de 1:1. A γ -CD desidrata-se até 110 °C (10%, 7 ou 8 moléculas de água por molécula de γ -CD), funde e decompõe-se a 260 °C, e a 500 °C é observada uma perda de massa completa. O composto **1** desidrata-se parcialmente até 75 °C (1,7%, cerca de uma molécula de água por molécula de complexo), e decompõe-se em dois passos até 500 °C, deixando uma massa residual de 16,9%. O comportamento de decomposição térmica de **12** já foi descrito anteriormente². A decomposição ocorre em dois passos principais até 450 °C, e o início da decomposição (190 °C) está entre o do verificado para **1** (120 °C) e o da γ -CD. No total, o comportamento de **12** é bastante similar ao encontrado para o aducto correspondente de **1** com β -CD. Surpreendentemente, a curva da análise termogravimétrica da mistura física

não é muito diferente da TGA de **12**. Se os dois componentes se comportassem independentemente, a decomposição do complexo de lantanídeo não incluído seria notável acima de 150 °C. No entanto, não se observa uma inflexão clara antes dos 200 °C, e o traço é quase sobreponível ao do composto de inclusão. Isto faz um grande contraste com o comportamento da mistura física de **1** com β -CD, em que cada um dos componentes se comporta independentemente².

A mistura de γ -CD e **1** e posterior aquecimento (até 100 °C) pode ser suficiente para induzir uma interação entre os dois componentes, que tem como resultado um comportamento térmico semelhante ao composto de inclusão **12** a temperaturas superiores. Este comportamento é também evidente para o sistema contendo **1** e TRIMEG (Figura 4.3(b)). A principal diferença entre as curvas termogravimétricas de **12** e **13** é o comportamento de desidratação. Assim, até aos 120 °C, a perda de massa é de 8,2% para **12** (cerca de 11 moléculas por unidade de aducto), e 2,0% para **13** (cerca de 3 moléculas de água por unidade de aducto).

2.3. Estudos de fotoluminescência de β -CD·Eu(NTA)₃·Bipy

A Figura 4.4 compara o espectro de excitação do composto **10** com o do composto **11**, medido à volta das linhas de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

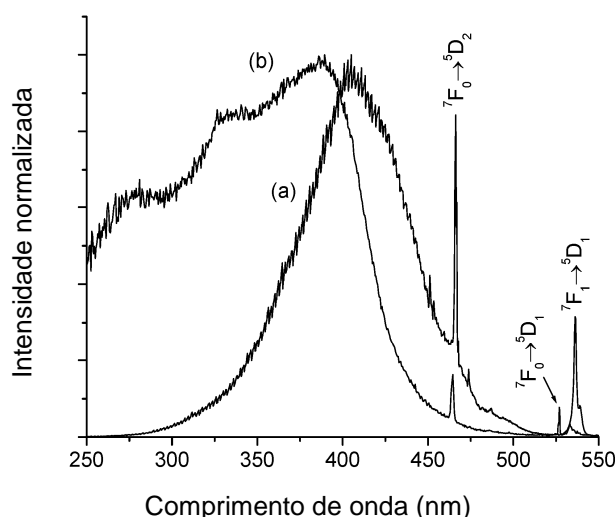


Fig.4.4. Espectro de excitação à temperatura ambiente para (a) complexo **10** e (b) o composto de inclusão **11**, medidos à volta de 613 e 615 nm, respectivamente.

O espectro do complexo **10** mostra uma banda larga atribuída aos níveis de tripleto dos ligandos e uma série de linhas correspondentes às transições internas do metal. A inclusão do

complexo em β -CD induz um alargamento dos níveis excitados dos ligandos, sugerindo uma interação efectiva entre a ciclodextrina e os ligandos NTA do complexo. Induz também a diminuição da intensidade das linhas de transição intra-4f⁶, indicando um aumento do processo de sensibilização que se deve à inclusão do complexo metálico em β -CD. Além disso, a região de absorção do composto de inclusão ocupa um intervalo correspondente à radiação UV-A e B maior que o composto **10** não incluído.

A Figura 4.5 mostra a emissão de Eu(NTA)₃·Bipy (**10**) e do composto de inclusão em β -CD (**11**), a comprimentos de excitação que maximizam as intensidades de emissão do európio(III). Os espectros são constituídos pelas linhas de emissão tipicamente atribuídas às transições intra-4f⁶ de Eu(III). Para ambos os compostos, só uma linha é observada para a transição não degenerada $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e não são detectadas mudanças no espectro de emissão após variação do comprimento de onda de excitação, sugerindo assim, que os centros metálicos ocupam o mesmo ambiente local em cada composto. Contudo, são observadas mudanças na energia e no número de componentes de Stark, ao incluir-se o complexo metálico em β -CD. Em particular, um desdobramento devido ao campo de ligandos é evidente para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$, apresentando menos componentes de Stark para o composto **10**, que para o composto de inclusão, **11**. Este aumento do número de componentes de Stark indica uma diminuição da simetria local em torno do metal. Não foi observada nenhuma emissão correspondente aos níveis de tripleto dos ligandos nos compostos **10** e **11**, sugerindo uma transferência de energia eficiente entre estes e os níveis de Eu(III). A não observação de estados excitados dos ligandos no composto de inclusão sugere um melhor encaixe do complexo luminescente na cavidade da ciclodextrina¹.

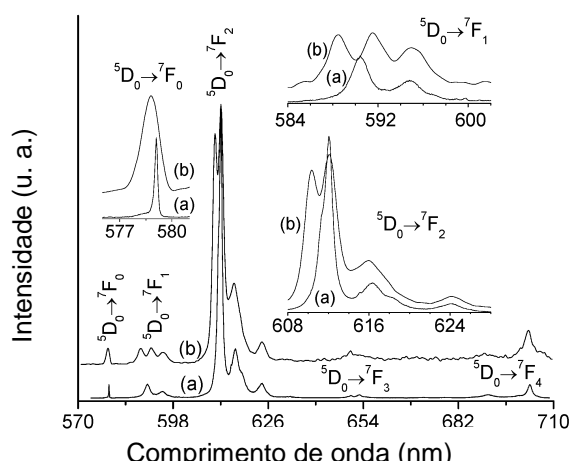


Fig. 4.5. Espectro de emissão à temperatura ambiente de (a) complexo Eu(NTA)₃·Bipy (**10**) e (b) o composto de inclusão em β -CD (**11**), excitados à volta de 405 e 398 nm, respectivamente.

Pode-se dizer assim, que existe uma sensibilização efectiva do centro metálico quando se compara o composto **10** livre e o seu produto de inclusão **11**. No entanto, não acontece o mesmo na comparação entre os compostos $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)⁹ e $\beta\text{-CD} \cdot \text{1}$ ¹, em que a inclusão na ciclodextrina induz o aparecimento da emissão dos níveis tripleto do ligando e consequente perda de eficiência.

2.4. Estudos de fotoluminescência de compostos de inclusão de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na Figura 4.6 comparam-se os espectros de excitação dos compostos $\gamma\text{-CD} \cdot \text{Eu(NTA)}_3$ (**12**) e $\text{TRIMEG} \cdot \text{Eu(NTA)}_3$ (**13**) medidos através da linha mais intensa da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

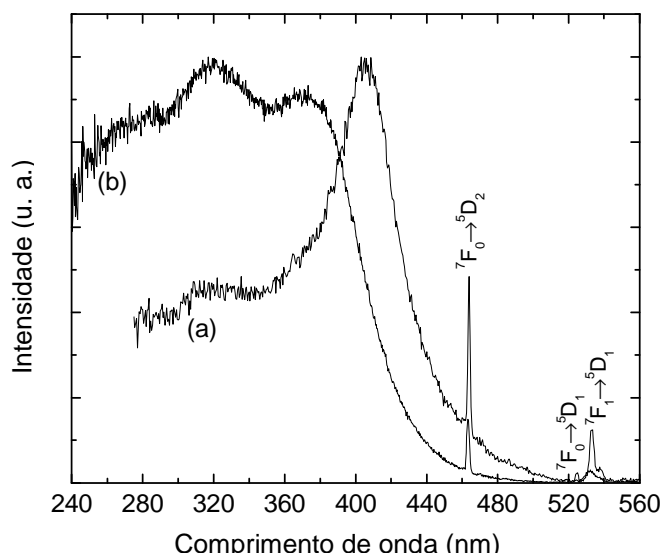


Figura 4.6. Espectro de excitação para os compostos (a) $\gamma\text{-CD} \cdot \text{Eu(NTA)}_3$ (**12**) e (b) $\text{TRIMEG} \cdot \text{Eu(NTA)}_3$ (**13**) seguidos à volta de 611 nm.

Nos espectros observa-se uma banda muito larga com três componentes principais, que se sobrepõem a duas linhas de baixa intensidade atribuídas às transições dos níveis $^7\text{F}_{0,1}$ para níveis mais altos. Para o aducto com $\gamma\text{-CD}$, os picos da banda larga estão centrados a cerca de 280, 321 e 403 nm. Para o aducto com TRIMEG, os dois picos de menor energia encontram-se aos mesmos valores, embora o pico de menor energia sofra um desvio para aproximadamente 370 nm. Tirando as pequenas alterações dos valores de energia, estas componentes de excitação são semelhantes às já observadas no espectro de excitação do composto de partida não incluído $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁹. Os desvios de energia que se observam após a inclusão são, provavelmente, uma consequência da interacção do ligando NTA e as moléculas hospedeiras. A mais baixa intensidade das linhas intra-4f⁶ em relação à intensidade

da banda larga sugere que os níveis excitados de Eu(III) são ocupados mais eficientemente através de um processo de sensibilização, do que pela excitação directa dos níveis de Eu(III). Para o composto **12**, a razão entre as intensidades integradas para a banda larga e as linhas intra-4f⁶ é cinco vezes menor que a do composto **13**, indicando que a TRIMEG é mais eficiente na indução da sensibilização do Eu(III).

Na Figura 4.7 estão representados os espectros de emissão para γ -CD·Eu(NTA)₃ (**12**) e TRIMEG·Eu(NTA)₃ (**13**) obtidos ao comprimento de onda de excitação que maximizam a intensidade de emissão.

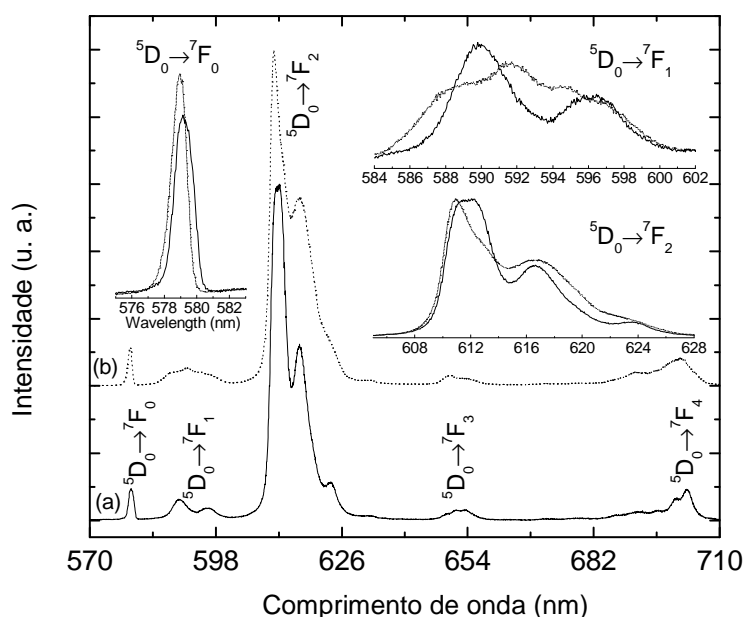


Fig.4.7. Espectros de emissão dos compostos (a) γ -CD·Eu(NTA)₃ (**12**) e (b) TRIMEG·Eu(NTA)₃ (**13**) excitados à volta de 403 e 321 nm, respectivamente.

Os espectros mostram as linhas intra-4f⁶ típicas de Eu(III) atribuídas às transições entre o estado excitado 5D_0 e o multiplete do estado de mais baixa energia, $^7F_{0-4}$. Para ambos os compostos, são observadas 1, 3 e 4 linhas de emissão para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$, respectivamente, sugerindo que o metal se encontra num local de baixa simetria sem centro de inversão de acordo com a grande intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Dado que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ocorre entre estados não degenerados, a presença de só uma linha indica que todos os centros metálicos ocupam o mesmo ambiente de coordenação. Além disso, ao mudar-se o comprimento de onda de excitação não se observa alterações significativas na energia ou na largura a meia altura das linhas intra 4f⁶. A energia destas linhas é, contudo, diferente para os dois compostos, o que aponta para ambientes de coordenação ligeiramente diferentes à volta do metal. Ao comparar as características da emissão dos compostos de inclusão com as do

complexo **1**⁹, observa-se um desvio para o vermelho da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e um aumento da largura a meia altura das linhas de emissão após a complexação. A energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ está normalmente correlacionada com o chamado efeito nefelauxético induzido pelos ligandos da primeira esfera de coordenação^{10,11}, de modo que um desvio para o vermelho significa um aumento da covalência das ligações metal-ligando.

O tempo de vida do primeiro estado excitado (5D_0) do Eu(III) foi determinado através das linhas de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Como se constata na Figura 4.8, as curvas de decaimento medidas são bem ajustadas por uma única função exponencial simples, cada uma revelando tempos de vida de $0,442 \pm 0,002$ ms para γ -CD·Eu(NTA)₃ (**12**) e $0,322 \pm 0,005$ ms para TRIMEG·Eu(NTA)₃ (**13**). O tempo de meia vida para o composto **1** é de 0,35 ms, sendo da mesma ordem de magnitude⁹. As curvas de decaimento obtidas a um comprimento de onda de excitação de 321 nm são idênticas às curvas da Figura 4.8, confirmando que todos os centros metálicos ocupam o mesmo ambiente local em cada amostra. Os diferentes tempos de vida obtidos para os dois compostos são consistentes com a presença de duas esferas de coordenação diferentes, de acordo com os espectros de fotoluminescência descritos atrás. Além disso, mostrou-se que a eficiência da sensibilização de Eu(III) pode ser aumentada ao usar-se TRIMEG como hospedeira em vez da γ -CD primitiva.

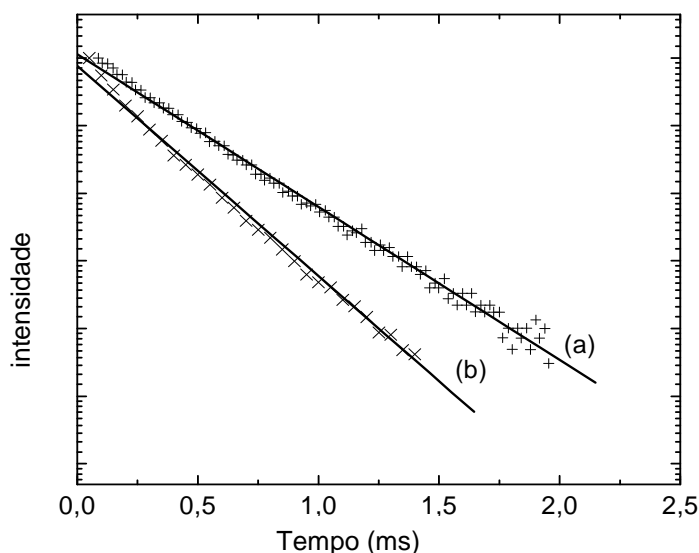


Fig. 4.8. Curvas de decaimento de emissão para os compostos (a) γ -CD·Eu(NTA)₃ (**12**) e (b) TRIMEG·Eu(NTA)₃ (**13**) seguidas a 611 nm, e excitados a 403 e 321 nm, respectivamente. As linhas representadas correspondem ao melhor ajuste aos resultados de acordo com um decaimento exponencial ($R > 0,99$). Notar que a escala é logarítmica.

Estudos de modelação molecular demonstraram que a metilação completa dos grupos hidroxilo das ciclodextrinas pode levar a um aumento, quer da abertura da cavidade, quer do diâmetro interno¹², sendo o maior aumento observado para a γ -CD. Obviamente, estas mudanças são provavelmente importantes ao incluir-se o composto de európio e a modificação das suas propriedades fotofísicas.

3. Conclusões

As propriedades fotofísicas dos complexos de európio são modificadas pela introdução de uma segunda esfera de coordenação ligada não covalentemente à primeira esfera. Isto pode ser devido, em parte, a uma mudança do polígono de coordenação em torno do metal, mas também, a uma menor ou maior interacção entre os ligandos NTA e as ciclodextrinas. Esta mudança não seria surpreendente, uma vez que se sabe que pelo menos três poliedros diferentes são possíveis para o complexo $\text{Eu(NTA)}_3\cdot\text{Bipy}$ (**10**), simplesmente por variação do solvente de recristalização. Thompson *et al.* demonstraram que duas destas três formas cristalinas têm diferentes espectros de luminescência⁶. Os produtos de inclusão de $\text{Eu(NTA)}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) em β -CD¹, γ -CD² ou TRIMEG apresentam também diferenças significativas no seu comportamento de fotoluminescência, o que evidencia que existem diferenças significativas na interacção dessas ciclodextrinas com o complexo metálico. O mesmo acontece se compararmos os compostos de inclusão de **1** e **10** em β -CD, que apresentam capacidade de sensibilização opostas.

Este estudo inédito introduz novas possibilidades de modulação das propriedades de compostos luminescentes. A modulação destas propriedades pode ser feita tanto mudando o hospedeiro, como mudando os ligandos que constituem o hóspede. Mais trabalho se está a desenvolver de modo a permitir explicar estes resultados e explorar a TRIMEG como um “ligando de segunda esfera” para moléculas luminescentes.

4. Bibliografia

1. S. S. Braga, R. A. S. Ferreira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, L. D. Carlos, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11430.
2. S. S. Braga, R. A. S. Ferreira, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, L. D. Carlos, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 44 (2002) 261.
3. H. F. Brito, C. A. A. Carvalho, O. L. Malta, J. J. Passos, J. F. S. Menezes, R. D. Sinisterra, *Spectroc. Acta Pt. A- Molec. Biomolec. Spectr.* 55 (1999) 2403.

4. K. Iftikhar, *Polyhedron* 15 (1996) 1113.
5. N. S. Bhacca, J. Selbin, J. D. Wander, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8719.
6. L. C. Thompson, F. W. Atchison, V. G. Young, *J. All. Compd.* 277 (1998) 765.
7. M. A. Porai-Koshits, L. A. Aslanov, *Struct. Chem.* 13 (1972) 244.
8. W. Saenger, *Angew. Chem., Int. Ed.* 19 (1980) 344.
9. L. D. Carlos, C. de Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves, J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Mol. Phys.* 101 (2003) 1037.
10. S. T. Frey, W. De Horrocks Jr, *Inorg. Chim. Acta* 229 (1995) 383.
11. A. Recknagel, M. Noltmeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 410 (1991) 53.
12. R. Reinhardt, M. Richter, P. P. Mager, *Carbohydr. Res.* 291 (1996) 1.

CAPÍTULO 5

Formação do complexo de inclusão de
diferrocenildimetilsilano com ciclodextrina- β

Resumo

Um composto de inclusão constituído por β -CD e diferrocenildimetilsilano (Fc-SiMe₂-Fc) foi preparado e caracterizado no estado sólido por análise elementar, difracção de raios-X de pós, análise termogravimétrica e espectroscopia de RMN de rotação segundo o ângulo mágico (¹³C, ²⁹Si). Os resultados são consistentes com a formação de um composto de inclusão na proporção aproximada de 1,5:1 (hospedeiro: hóspede) com empacotamento tipo canal dos dímeros de β -CD. Simulações computacionais, em vácuo, foram feitas de modo a explorar os possíveis modos de inclusão. A primeira estrutura foi determinada supondo uma conformação em forma de barril, com ciclodextrinas paralelas e empacotadas cabeça com cabeça. Um segundo composto de inclusão em forma de V foi também encontrado, ao permitir a variação do ângulo entre as ciclodextrinas. A forma em barril é considerada a melhor aproximação à estrutura real, visto que o arranjo geométrico favorece a formação de empacotamentos em canal.

1.Introdução

Como já foi referido na introdução geral a ciclodextrina- β (β -CD) é um oligossacarídeo constituído por sete unidades de D-glucose ligadas por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4)¹⁻³. Estas moléculas têm a forma de cone truncado oco. Uma grande variedade de moléculas, iões inorgânicos e espécies organometálicas formam compostos de inclusão com as ciclodextrinas³⁻⁵. Estão incluídos entre os hóspedes apropriados compostos de metais de transição, e entre estes compostos organometálicos contendo ligandos hidrofóbicos como o ciclopentadienilo (Cp) e grupos η^6 -areno⁵⁻⁷. Com estes ligandos, os tipos mais fracos de ligação não covalente, tais como as ligações de van der Waals e interações de transferência de carga, assumem uma importância considerável. Os compostos organometálicos encapsulados possuem, geralmente, características físicas e químicas diferentes das do material em bruto⁸, por exemplo, nas suas propriedades de óptica não linear^{9,10}, fotofísicas¹¹⁻¹³ e electroquímicas¹⁴⁻¹⁹, ou em reacções de substituição ou inserção de ligandos²⁰⁻²². Sabe-se que as ciclodextrinas formam compostos de inclusão com o ferroceno e seus derivados^{15-19,23-31}, di-halogenetos de metallocenos³²⁻³⁴, compostos de ruténio aromáticos³⁵, e vários compostos hemimetallocenos com carbonilos ou cianetos³⁶⁻⁴². A dificuldade em obter cristais únicos de qualidade suficiente para difracção de raios-X tem como consequência a existência de muito poucas estruturas de estado sólido de complexos de inclusão com compostos de coordenação como hóspedes. Apresenta-se de seguida a única estrutura cristalina conhecida contendo ferroceno e β -CD (Figura 5.1).

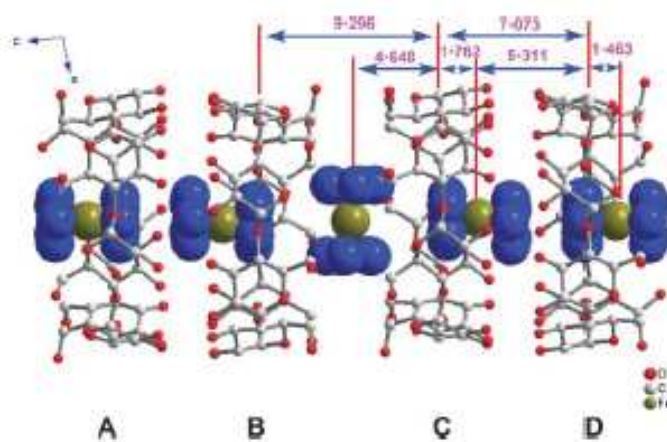


Fig. 5.1. Estrutura cristalina do composto ferroceno- β -CD na proporção 5:4³¹

No entanto, uma caracterização completa usando outros métodos, tais como difracção de raios-X de pós e RMN podem fornecer informações estruturais importantes⁴³⁻⁴⁶. Os cálculos de modelação molecular ajudam também a investigar as interacções hóspede-hospedeiro e a prever possíveis modos de inclusão⁴⁵⁻⁵⁶.

Neste capítulo apresenta-se um estudo experimental e teórico da encapsulação de diferrocenildimetilsilano em β -CD. O diferrocenildimetilsilano (**15**) é o primeiro membro de uma série de oligo(ferrocenildimetilsilanos) com fórmula geral $\text{FcSiMe}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)]_n\text{Fc}$ [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$, $n = 0-7$], que podem ser preparados pela oligomerização de abertura de anel aniónica do ferrocenofano com uma ponte de silício, $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2$ ^{57,58} (**14**). Estes oligoferrocenos têm atraído atenção sobre as suas propriedades electroquímicas, electrónicas e magnéticas, sendo também modelos para os correspondentes poli(ferrocenilsilanos)^{59,60}.

2. Resultados e discussão

2.1. Síntese e caracterização

Uma solução de diferrocenildimetilsilano (**15**) em etanol foi adicionada a uma solução aquosa de β -CD para formar uma suspensão amarela que se tornou mais pálida à medida que o composto de inclusão se formava. O produto foi isolado por centrifugação e lavado com água. A análise elementar foi consistente com a formação do composto de inclusão 1,5:1 (hospedeiro:hóspede). Dado que os resultados de caracterização de difracção de raios-X de pós, termogravimetria e RMN de ²⁹Si não revelaram a presença de **15** livre, a estequiometria obtida só pode ser devida a uma mistura de complexo 1:1 com complexo 2:1 (**16**), ou talvez do complexo 2 β -CD·**15** com moléculas de **15** localizadas nos interstícios entre as ciclodextrinas. A Figura 5.2 mostra os difractogramas do hidrato de β -CD puro, do oligo(ferrocenilsilano) **15** e do produto de inclusão **16**. O difractograma do produto não contém sinais correspondentes ao hidrato de β -CD, e mostra vários sinais que indicam a formação de uma fase cristalina. Esta é uma primeira indicação para a formação de um verdadeiro complexo de inclusão⁴. A Figura 5.2 apresenta também um difractograma calculado usando os dados da estrutura cristalina do complexo de inclusão 1:1 de benzocaína em β -CD⁶¹. As β -CD cristalizam frequentemente como dímeros cabeça

com cabeça quando incluem moléculas de tamanho pequeno a médio. Tem sido observado que estes dímeros empacotam segundo seis modos diferentes de empacotamento^{1,2,62,63}, em que o mais comum é aquele onde as moléculas de β -CD estão fixas ao longo do eixo cristalográfico c, formando um canal com alternância de cabeça com cabeça e cauda com cauda, tal como o composto β -CD/benzocaína, referido anteriormente.

Caira mostrou que, em geral, numa série de compostos isostruturais de inclusão em ciclodextrinas, as características gerais de um difractograma são constantes, independentemente da natureza do hóspede incluído⁴³. Pode-se, então, propor que o composto de inclusão **16** tem uma estrutura baseada no empacotamento em canal de tipo cabeça com cabeça de dímeros de β -CD.

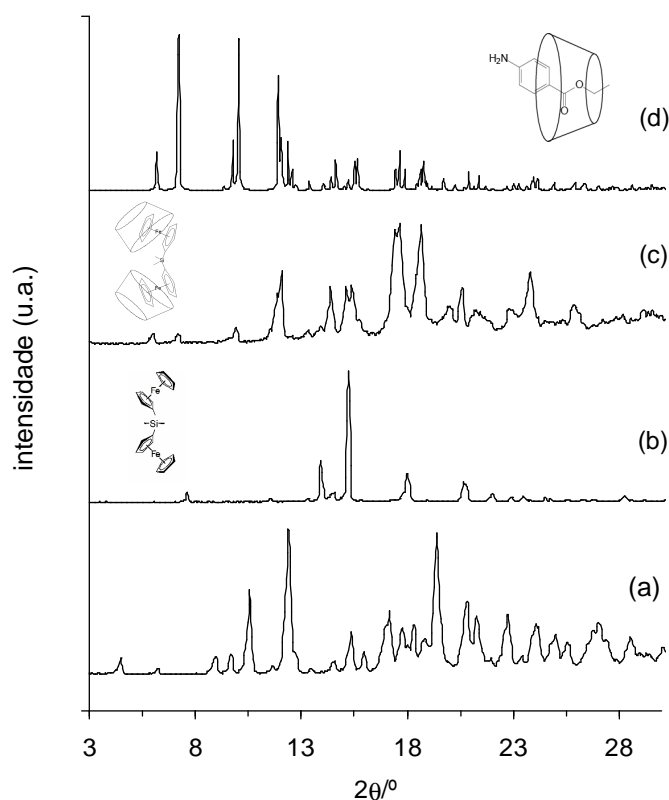


Fig. 5.2. Difractogramas experimentais (a-c) e simulados (d) de hidrato de β -CD (a), composto **15** (b), complexo de inclusão **16** (c), e o complexo 1:1 de β -CD e benzocaína⁶¹ (d).

Amostras de hidrato de β -CD, do composto de inclusão **16**, e de uma mistura física 2:1 dos compostos anteriores foram submetidas a análise termogravimétrica (Figura 5.3).

A mistura física exibe duas perdas de massa separadas, que correspondem às zonas onde **15** sublima (160-265 °C), e onde a β -CD funde e se decompõe (280-340 °C). O traçado para **16** (β -CD-diferrocenildimetilsilano) é muito diferente nessa decomposição, visto que só começa a 260 °C. Abaixo desta temperatura não há passo identificável característico de **15** (diferrocenildimetilsilano) não incluído. Estes resultados indicam que o comportamento térmico de pelo menos uma grande parte da espécie organometálica foi modificado pela inclusão na cavidade da ciclodextrina⁴⁰. Esta conclusão é concordante com o comportamento a baixa temperatura. Assim, a termogravimetria da β -CD mostra um passo bem definido até cerca de 120 °C, atribuído à remoção de moléculas de água existentes na cavidade da β -CD, e também à existente nos interstícios entre os macrociclos (14,2%, 10–11 moléculas de água por cada molécula de β -CD). O perfil da correspondente desidratação para **16** é diferente e estende-se num intervalo de temperaturas maior (25–150 °C), apesar de corresponder a uma perda de massa menor (8,5%). O conteúdo menor de água está de acordo com o encontrado na análise elementar, sugerindo cerca de oito moléculas de água por cada molécula de ciclodextrina. A redução do número de moléculas de água por molécula de β -CD é consistente com uma, pelo menos, parcial ocupação da cavidade da β -CD pelo hóspede organometálico.

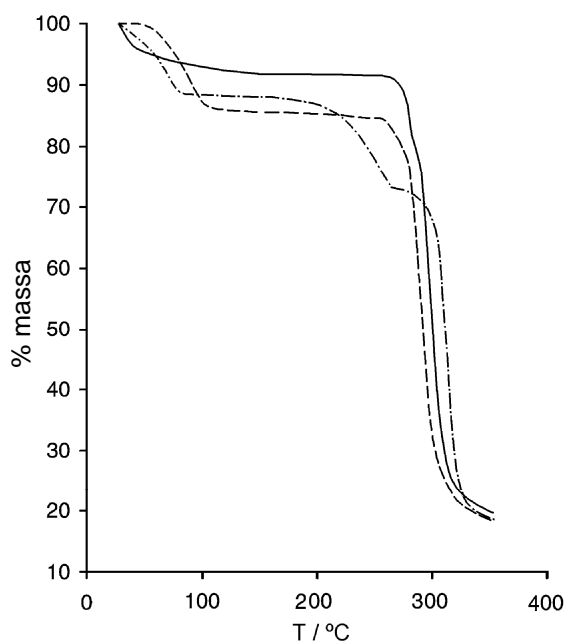


Fig.5.3. Perfis termogravimétricos de hidrato de β -CD (---), uma mistura física a 2:1 de β -CD e diferrocenildimetilsilano (**15**) (- · - · -) e o composto de inclusão **16** (—).

A Figura 5.4 mostra os espectros de RMN de ^{13}C CP MAS de hidrato de β -CD, **15** e **16**. O espectro da ciclodextrina hidratada é semelhante ao previamente descrito e exibe várias ressonâncias para cada tipo de átomo de carbono⁶⁴⁻⁶⁶. Este comportamento tem sido principalmente correlacionado com os diferentes ângulos de torção em torno das ligações ($1 \rightarrow 4$) para C_1 e C_4 ^{64,65}, e com os ângulos de torção que descrevem a orientação dos grupos hidroxilo⁶⁶. Os diferentes sinais são atribuídos a C_1 (101–104 ppm), C_4 (78–84 ppm), $\text{C}_{2,3,5}$ (71–76 ppm) e C_6 (57–65 ppm). O espectro do composto **15** mostra um sinal único para o Cp não substituído a 69 ppm e os grupos metilo a 1 ppm. Alguns sinais fracos no intervalo de 70 a 77 ppm são atribuídos aos átomos de carbono dos anéis de Cp substituídos.

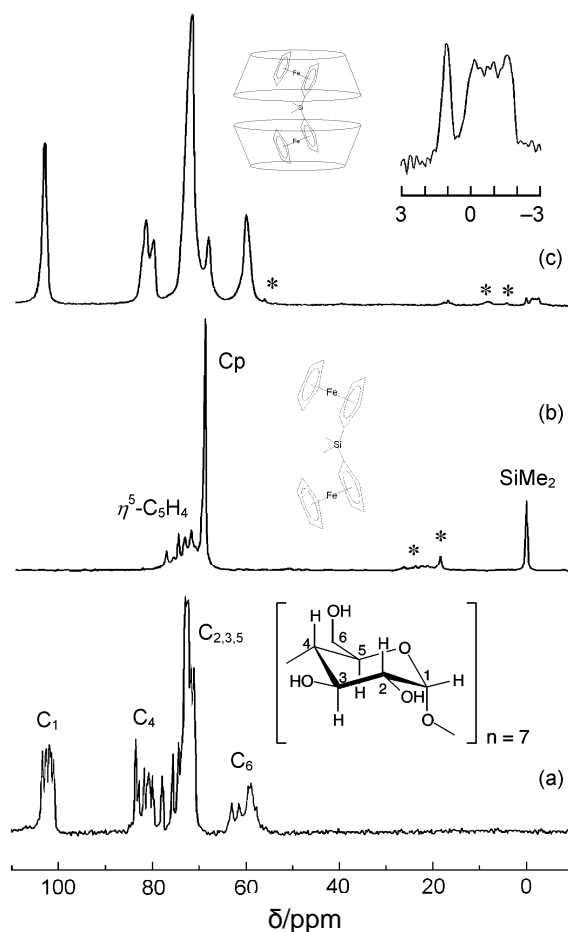


Fig. 5.4. Espectros de RMN de ^{13}C CP MAS de (a) hidrato de β -CD, (b) diferrocenildimetilsilano (**15**), (c) β -CD-diferrocenildimetilsilano (**16**). As bandas de rotação estão assinaladas com asteriscos.

No espectro de **16** (β -CD-diferrocenildimetilsilano) observa-se uma diminuição das multiplicidades aparentes das ressonâncias dos átomos de carbono da ciclodextrina, tornando-se em sinais largos e sugerindo um aumento da simetria do macrociclo após a inclusão. Por outro lado, são observados vários picos na região da ressonância dos grupos metilo. São observados, pelo menos, três sinais sobrepostos no intervalo de -2 a 0 ppm, que são atribuídos às moléculas de diferrocenildimetilsilano (**15**) com diferentes modos de inclusão ou geometrias. Um único sinal a cerca de 69 ppm é atribuído aos átomos de carbono do anel Cp.

Foram também obtidos os espectros de RMN de ^{29}Si . O composto **15** exibe um único sinal correspondente ao grupo dimetilsililo a cerca de -5,3 ppm. O sinal correspondente do composto **16** ocorre a -7,0 ppm. O desvio para campo alto é uma evidência que existe uma interação hóspede-hospedeiro. Pode-se especular que este desvio é devido a uma mudança significativa da posição relativa das duas unidades de ferroceno ou ao efeito da inclusão, que resulta no isolamento da molécula hóspede. Nenhum sinal foi observado a -5,3 ppm no espectro de ^{29}Si de **16**, o que indica a ausência de diferrocenildimetilsilano livre.

2.2. Simulação computacional

O composto **15** foi completamente otimizado ao nível B3LYP/LanL2DZ. Várias conformações são possíveis devido à rotação em torno das ligações $\text{C}_{(\text{anel})}\text{--Si}$. Além disso, a rotação interna dos anéis ciclopentadienilo em torno do eixo principal das unidades de ferroceno permite a existência de conformações eclipsadas e em estrela. Demonstrou-se que, no ferroceno, a forma eclipsada (D_{5h}) é mais estável que a estrelada (D_{5d}) em $2,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁶⁷. Este composto foi objecto de estudos de mecânica molecular (MM) publicados por Barlow *et al.*⁶⁸. Para possibilitar a comparação entre resultados será usada neste trabalho a mesma terminologia para os dois ângulos diedros $\text{Fe--C}_{(\text{anel})}\text{--Si--C}_{(\text{anel})}$, ϕ e ψ , que definem a disposição relativa das duas unidades de ferroceno. Os cálculos de MM efectuados por Barlow *et al.* atribuíram o mínimo global em energia à conformação com $\phi = 36^\circ$, $\psi = 162^\circ$ e seguinte mínimo a $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ acima com $\phi = \psi = 70^\circ$. O terceiro mínimo, $16,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ acima do mínimo global, foi encontrado a $\phi = \psi = 167^\circ$. As simulações agora realizadas não estão de acordo com os resultados de MM anteriores, no que diz respeito à geometria e à energia relativa dos mínimos.

Assim, foram encontrados três conforméromos diferentes para **15**, com uma diferença energética de apenas 1,5 kJ mol⁻¹ e uma barreira energética de 16 kJ mol⁻¹ entre eles. O par de conforméromos com $\phi = \pm 66^\circ$ e $\psi = 179^\circ$ correspondem à mais baixa energia, mas a sua geometria não é adequada para inclusão em dímeros de β -CD empacotados cabeça com cabeça (o empacotamento cabeça com cabeça é o que é sugerido tendo como base os dados de caracterização de β -CD·**15**). O outro conforméromos, com $\phi = \psi = 179^\circ$ (próximo da conformação idealizada de $\phi = \psi = 180^\circ$) foi escolhido como o hóspede para a inclusão, dado a sua maior simetria e baixa diferença energética relativamente ao mínimo absoluto. (A diferença de cerca de 1,5 kJ mol⁻¹ em vácuo pode ser suplantada facilmente pelas interações intermoleculares no estado sólido).

Os modelos dos compostos de inclusão foram obtidos por determinação de energias por determinação sequencial de energia de geometrias definidas, usando a aproximação em dois níveis de Morokuma e colaboradores (ONIOM)⁶⁹⁻⁷¹, com o hóspede organometálico tratado como o nível superior (B3LYP/LanL2DZ) e a ciclodextrina como o nível inferior (HF/CEP-4G).

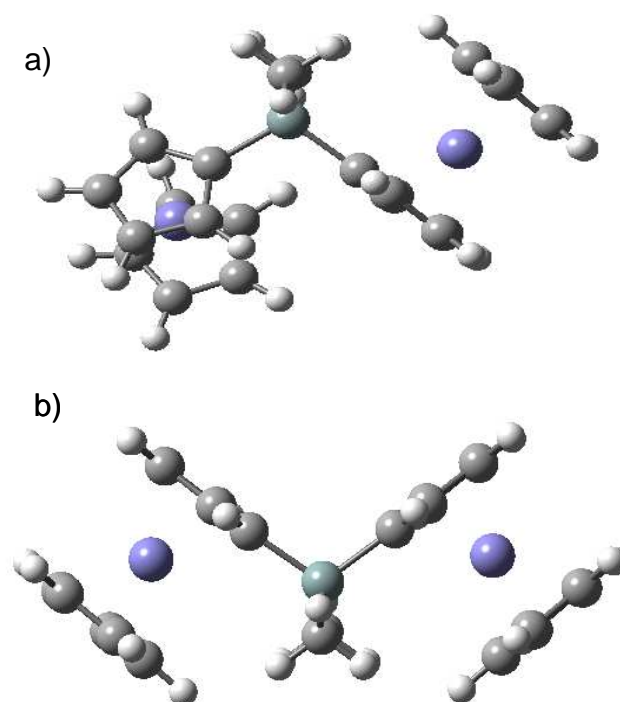


Fig. 5.5. (a) A conformação de mais baixa energia ($\phi = \pm 66^\circ$ e $\psi = 179^\circ$) e (b) a segunda de mais baixa energia ($\phi = \psi = 179^\circ$) de **15**, determinadas por simulação computacional.

A molécula hospedeira foi criada a partir dos dados cristalográficos do complexo de

inclusão de *p*-hidroxibenzaldeído com β -CD⁷². Duas geometrias para o composto de inclusão β -CD-diferrocenildimetilsilano (**16**) foram calculadas, baseadas na configuração dimérica de cabeça com cabeça com uma estequiometria 2:1 (hospedeiro:hóspede). A otimização por determinação sequencial de energia de geometrias definidas foi usada devido à falha dos procedimentos incluídos no pacote Gaussian 03, no que diz respeito à convergência para uma geometria estável ao usar a metodologia ONIOM. O varrimento foi executado numa grelha de 30 pm/5° para as coordenadas r , Δh , θ , ϕ e γ . (ver Figura 5.6. para a definição das coordenadas). As estruturas de energia mínima foram determinadas por interpolação quadrática, usando os pontos de mais baixa energia na grelha. Uma chamada de atenção deve ser feita aos valores de energia calculados, visto que estes não estão corrigidos do erro de sobreposição das bases (BSSE em inglês), ou para a energia vibracional de ponto zero. A correção do BSSE não está disponível para os cálculos envolvendo o ONIOM e o cálculo de frequências só se aplica a estruturas completamente otimizadas.

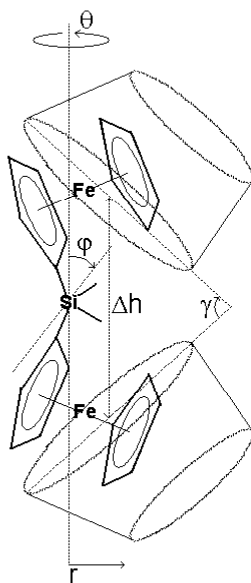


Fig. 5.6. Sistema de coordenadas usado nos cálculos de determinação sequencial de energia de geometrias definidas.

Dois modos de inclusão diferentes foram calculados para o aducto **16**, consistindo em duas moléculas de β -CD e uma de diferrocenildimetilsilano (Tabela 5.1, Figura 5.6). Uma destas, a forma **16a**, foi determinada supondo uma conformação em forma de barril,

com as moléculas hospedeiras paralelas. A geometria em forma de V, **16b**, foi determinada ao permitir a variação do ângulo entre as ciclodextrinas. As energias de inclusão calculadas foram de -100 kJ mol^{-1} para **16b** e -81 kJ mol^{-1} para **16a**. Estes valores são comparáveis com a energia de inclusão de cerca de -70 kJ mol^{-1} obtida para o aducto 1:1 β -CD-ferroceno, usando o mesmo esquema de cálculo (capítulo 6).

Tabela.5.1. Valores calculados pela determinação sequencial de energia de geometrias definidas (os valores que não foram variados estão assinalados com asterisco).

Aducto	r_{Si}/pm	$\Delta H/\text{pm}$	$\gamma/^{\circ}$	$\varphi/^{\circ}$	$E/\text{kJ mol}^{-1}$
16a	30	330	0*	0	-81
16b	40	420	33	0*	-100

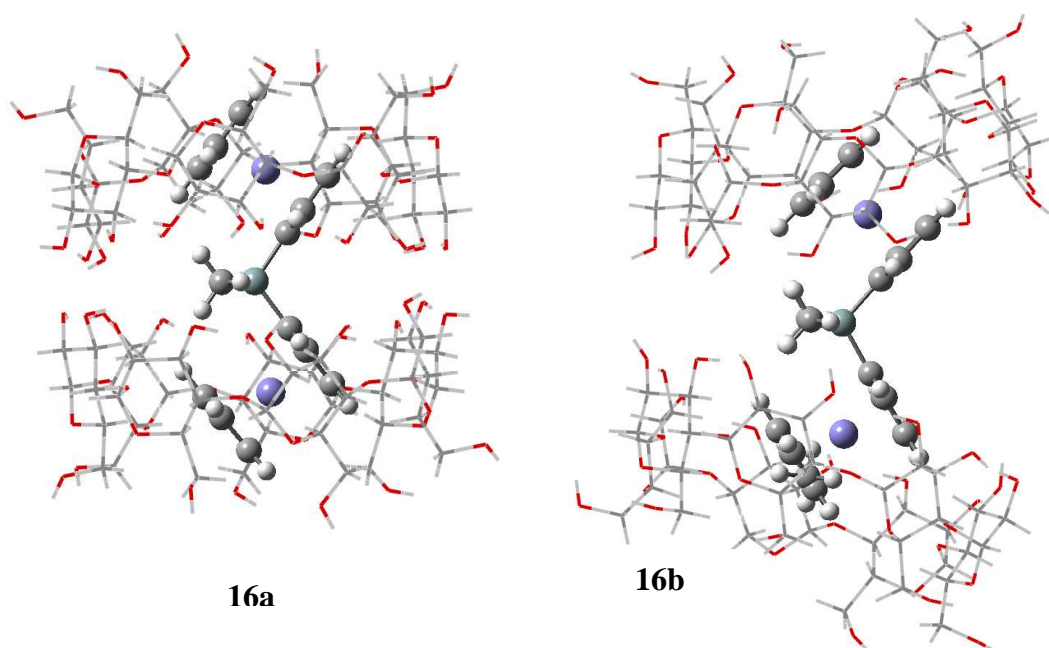


Fig. 5.6. Estruturas calculadas para o complexo de inclusão **16** constituído por diferrocenilsilano encapsulado pelo dímero de β -CD.

A fiabilidade das geometrias de inclusão obtidas a diferentes níveis computacionais foi recentemente testada por Casadesús *et al.*⁷³, que se baseou na ocorrência de contactos $\text{H}\cdots\text{H}$ irrealistas ($<220 \text{ pm}$). Ambas as estruturas apresentam, cada uma, dois contactos $\text{H}\cdots\text{H}$ a distâncias no intervalo $188\text{-}200 \text{ pm}$. Contudo, pode-se assumir que as estruturas calculadas são plausíveis, já que as distâncias inferiores a 220 pm são relativamente raras⁷³. Por outro lado, a existência destas pequenas distâncias mostra que não é possível

uma inclusão significativamente mais profunda do hóspede na cavidade da ciclodextrina.

A presença de ligações de hidrogénio intra- ou intermoleculares tem, também, um papel importante na estabilização de complexos de inclusão^{47,48,74-76}. Ambas as estruturas calculadas apresentam algumas interações de contacto entre os átomos de hidrogénio do hóspede e os átomos de oxigénio da β -CD. Estes contactos, que estão no intervalo de 224-235 pm para **16a**, e de 266-298 pm para **16b**, ficam no intervalo esperado para interações C-H...O, e são provavelmente importantes na contribuição para a estabilidade do complexo de inclusão⁷⁴⁻⁷⁶.

Uma situação diferente provém da análise das ligações intermoleculares entre os rebordos das duas β -CD, que é esperado que tenham uma contribuição importante para a estabilização de dímeros de β -CD^{47,48}. Para uma interacção directa, a distância O...O entre duas ciclodextrinas ($O_{CD}\cdots O_{CD'}$) deve ser menor que cerca de 350 pm⁷⁷. Ambas as estruturas **16a** e **16b** apresentam distâncias acima deste valor máximo. As menores distâncias $O_{CD}\cdots O_{CD'}$ são encontradas para a estrutura **16b** ($380\text{ pm} < O_{CD}\cdots O_{CD'} < 1000\text{ pm}$). Para a estrutura em forma de barril **16a**, a distância intermolecular $O_{CD}\cdots O_{CD'}$ é de 580 pm, demasiado longa para permitir uma ligação directa entre as unidades de β -CD. No entanto, 580 pm é uma distância razoável para o encaixe de pontes de moléculas de água, que podem formar ligações indirectas de hidrogénio. Como resultado, forma-se uma cavidade do dímero de β -CD maior, que acomoda completamente o hóspede.

Os resultados das simulações computacionais fornecem uma interpretação limitada do complexo de inclusão, já que os efeitos das moléculas de água de hidratação e o empacotamento molecular não foram incluídos. No entanto, os cálculos ainda fornecem uma aproximação à influência do hóspede e do hospedeiro na estrutura do complexo de inclusão. Numa unidade de composto de inclusão isolada e desidratada, as moléculas de β -CD seriam forçadas a alinhar os eixos das suas cavidades, com as unidades de ferroceno, formando uma estrutura em forma de V (forma **16b**). Uma estrutura similar foi recentemente encontrada em simulações de mecânica molecular do complexo de inclusão 2:1 γ -CD:C₆₀⁴⁹. Contudo, este arranjo geométrico não é usual, e não foi encontrado em nenhum estudo cristalográfico. Os resultados experimentais de estado sólido da amostra de **16** sugerem que este tem uma estrutura em canal, o que provavelmente significa que as moléculas hóspedes estão empacotadas em dímeros empacotados cabeça com cabeça e incluindo o hóspede (forma **16a**). Os cálculos mostram claramente que esta geometria não

permite um contacto directo entre os rebordos mais largos das ciclodextrinas no dímero. No entanto, a distância intermolecular CD-CD é longa o suficiente para acomodar moléculas de água, e a estrutura dimérica é provavelmente estabilizada por ligações de hidrogénio indirectas $O_{CD} \cdots O_{água} \cdots O_{CD}$.

3. Conclusões

O estudo experimental e teórico apresentado aqui demonstra que a β -CD forma um complexo de inclusão com o hóspede diferrocenildimetilsilano (**15**). Foram determinadas duas estruturas possíveis para o composto de inclusão 2β -CD-**15**, através de simulação computacional. O mínimo de energia corresponde a uma estrutura em que as duas ciclodextrinas se encontram em forma de V. A outra estrutura, com ciclodextrinas paralelas, é mais realística porque permite o empacotamento em canal cabeça com cabeça sugerido pelo difractograma. Como se refere na introdução o composto **15** é o primeiro de uma série de oligo(ferrocenildimetilsilanos), que são modelos para os correspondentes poli(ferrocenilsilanos). As interacções entre estes oligómeros e polímeros com ciclodextrinas estão a ser estudadas com vista a obter estruturas *pseudo*-(poli)rotaxanos.

4. Bibliografia

1. K. Harata, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, ed. J. Szejtli, T. Osa, Pergamon, Oxford, 2005, vol. 3, Cap. 9: *Crystallographic Studies*, 279.
2. W. Saenger, T. Steiner, *Act. Cryst. A.* (1998) 798.
3. J. Szejtli, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1743.
4. W. Saenger, *Angew. Chem., Int. Ed.* 19 (1980) 344.
5. E. Fenyvesi, L. Szente, N. R. Russel, M. McNamara, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, ed. J. M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, F. Vögtle, Pergamon, Oxford, 1996, vol. Cap. 10.
6. H. M. Colquhoun, J. F. Stoddard, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* 25 (1986) 487.
7. W. Sliwa, T. Girek, *Heterocycles* 60 (2003) 2147.
8. J. Szejtli, T. Osa, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, ed. J. M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, F. Vögtle, Pergamon, Oxford, 1996, vol. 3, Cap. 5: *Cyclodextrins*.
9. J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7035.

10. A. R. Dias, M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. P. S. Tekheira, L. A. Bulygina, V. I. Sokolov, *Russ. J. Org. Chem.* 37 (2001) 620.
11. H. F. Brito, C. A. A. Carvalho, O. L. Malta, J. J. Passos, J. F. S. Menezes, R. D. Sinisterra, *Spectroc. Acta Pt. A- Molec. Biomolec. Spectr.* 55 (1999) 2403.
12. S. S. Braga, R. A. S. Ferreira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, L. D. Carlos, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11430.
13. S. S. Braga, R. A. S. Ferreira, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, L. D. Carlos, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 44 (2002) 261.
14. T. Fushimi, A. Oda, H. Ohkita, S. Ito, *Thin Solid Films* 484 (2005) 318.
15. P. M. Bersier, J. Bersier, B. Klingert, *Electroanalysis* 3 (1991) 443.
16. H. Ju, D. Leech, *Langmuir* 14 (1998) 300.
17. E. Coutouli-Argyropoulou, A. Kelaidopoulou, C. Sideris, G. Kokkinidis, *J. Electroanal. Chem.* 477 (1999) 300.
18. D. Osella, A. Carretta, C. Nervi, M. Ravera, R. Gobetto, *Organometallics* 19 (2000) 2791.
19. C. Retna Raj, R. Ramaraj, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2685.
20. M. Shimada, A. Harada, S. Takahashi, *Chem. Commun.* (1991) 263.
21. P. P. Patel, M. E. Welker, *J. Organomet. Chem.* 547 (1997) 103.
22. L. Pospíšil, M. Hromadová, J. B. Fiedler, C. Amatore, J. N. Verpeaux, *J. Organomet. Chem.* 668 (2003) 9.
23. R. Breslow, G. Trainor, A. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2739.
24. A. E. Kaifer, *Accounts Chem. Res.* 32 (1999) 62.
25. A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 645.
26. Y. Odagaki, K. Hirotsu, T. Higuchi, A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 1* (1990) 1230.
27. A. Harada, Y. Hu, S. Yamamoto, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 729.
28. B. Klingert, G. Rihs, *Dalton Trans.* (1991) 2749.
29. L. Cunha-Silva, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, W. M. Xue, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* 656 (2002) 281.
30. Ž. Petrovski, S. S. Braga, S. S. Rodrigues, C. C. L. Pereira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, C. Freire, C. C. Romão, *New J. Chem.* 29 (2005) 347.
31. Y. Liu, R. Q. Zhong, H. Y. Zhang, H. B. Song, *Chem. Commun.* (2005) 2211.
32. I. Turel, A. Demšar, J. Košmrlj, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 35 (1999) 595.
33. J. Vinklársek, J. Honzíček, J. Holubová, *Central Eur. J. Chem.* 3 (2005) 72.

34. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Organomet. Chem.* 632 (2001) 11.
35. G. Meister, H. Stoeckli-evans, G. Sussfink, *J. Organomet. Chem.* 453 (1993) 249.
36. C. Díaz, A. Arancibia, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 30 (1998) 127.
37. D. R. Alston, M. Z. Slawin, J. F. Stoddard, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* 24 (1985) 786.
38. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, A. D. Lopes, M. Pillinger, J. J. C. Teixeira-Dias, J. Rocha, C. C. Romão, *Supramol. Chem.* 14 (2002) 359.
39. L. X. Song, Q. J. Meng, X. Z. You, *J. Organomet. Chem.* 498 (1995) C1-C5.
40. A. Harada, K. Saeki, S. Takahashi, *Organometallics* 8 (1989) 730.
41. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, J. Rocha, C. C. Romão, J. J. C. Teixeira-Dias, *Dalton Trans.* (2000) 2964.
42. S. Lima, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. J. C. Teixeira-Dias, J. Rocha, C. C. Romão, *Organometallics* 20 (2001) 2191.
43. M. R. Caira, *Rev. Roum. Chim* 46 (2001) 371.
44. H. J. Scheider, F. Hacket, V. Rüdiger, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1755.
45. L. Caron, C. Christine, S. Tilloy, E. Monflier, D. Landy, S. Fourmentin, G. Surpateanu, *Supramol. Chem.* 14 (2002) 11.
46. L. Caron, S. Tilloy, E. Monflier, J. M. Wieruszeski, G. Lippens, D. Landy, S. Fourmentin, G. Surpateanu, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 38 (2000) 361.
47. P. Bonnet, C. Jaime, L. Morin-Allory, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 689.
48. P. Bonnet, C. Jaime, L. Morin-Allory, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 8602.
49. P. Bonnet, I. Beà, C. Jaime, L. Morin-Allory, *Supramol. Chem.* 15 (2003) 251.
50. S. Alcaro, D. Battaglia, F. Ortuso, *Arkivoc Part (V)* (2005) 107.
51. M. T. Faucci, F. Melani, P. Mura, *Chem. Phys. Lett.* (2002) 383.
52. J. Varady, X. Wu, S. Wang, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4863.
53. A. M. Granados, R. H. de Rossi, D. A. Barbiric, E. A. Castro, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 619 (2002) 91.
54. D. A. Barbiric, R. H. de Rossi, E. A. Castro, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 537 (2001) 235.
55. D. A. Barbiric, E. A. Castro, R. H. de Rossi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 532 (2000) 171.
56. K. B. Lipkowitz, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1829.
57. R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 797.
58. R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12683.

59. P. Gomez-Elipé, P. M. Macdonald, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* 36 (1997) 762.
60. D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6246.
61. J. A. Hamilton, M. N. Saberan, *Carbohydr. Res.* 102 (1982) 31.
62. T. J. Brett, J. M. Alexander, J. J. Stezowski, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* (2000) 1095.
63. P. Giastas, N. Mourtzis, K. Yannakopoulou, I. M. Mavridis, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 44 (2002) 247.
64. M. J. Gidley, S. M. Bociek, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3820.
65. S. J. Heyes, N. J. Clayden, C. M. Dobson, *Carbohydr. Res.* 160 (1987) 41.
66. R. P. Veregin, C. A. Fyfe, R. H. Marcessault, M. G. Tayler, *Carbohydr. Res.* 160 (1987) 41.
67. S. Carter, J. N. Murrell, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) 399.
68. S. Barlow, A. L. Rohl, S. G. Shi, C. M. Freeman, D. Ohare, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7578.
69. S. Humbel, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 1959.
70. T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Quantum Chem.* 60 (1996) 1101.
71. M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19357.
72. S. S. Braga, T. Aree, K. Imamura, P. Vertut, I. Boal-Palheiros, W. Saenger, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 43 (2002) 115.
73. R. Casadesús, M. Moreno, A. González-Lafont, J. M. Lluch, M. P. Repasky, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 99.
74. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
75. M. J. Hardie, *Structure and Bonding* 111 (2004) 139.
76. A. M. Amado, P. Ribeiro-Claro, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 971.
77. T. Aree, N. Chaichit, *Carbohydr. Res.* 338 (2003) 1581.

CAPÍTULO 6

Estudo experimental e teórico da inclusão do
oligo(ferrocenildimetilsilano) trimérico em ciclodextrina- β

Resumo

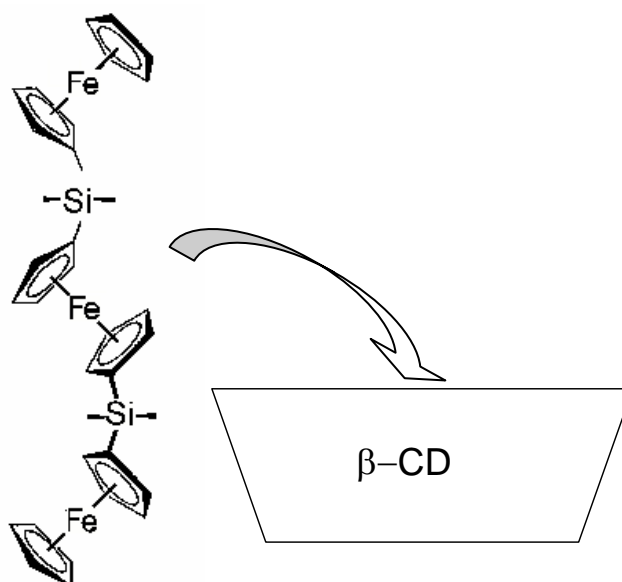
Um composto de inclusão constituído por β -CD e o oligo(ferrocenilsilano) trimetálico $\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2\text{Fc}]_2$ foi preparado e caracterizado no estado sólido por análise elementar, difracção de raios-X de pós, análise termogravimétrica e espectroscopia de RMN com rotação segundo o ângulo mágico de ^{13}C e ^{29}Si . Os resultados são concordantes com a formação de um composto de inclusão na razão de dois hospedeiros para cada hóspede. Foram feitas simulações computacional de modo a investigar as possíveis geometrias de inclusão. O melhor ajuste entre o hóspede e o hospedeiro foi uma geometria com uma inclinação de 29° do fragmento ferroceno em relação ao eixo da ciclodextrina, com uma inclusão de 140 pm do átomo de ferro abaixo do plano da orla da β -CD. A estrutura do trímero organometálico permite uma interacção com uma segunda ciclodextrina, conduzindo a uma estequiometria de 2:1.

1. Introdução

O ferroceno tem atraído o interesse dos químicos, levando à formação de uma grande quantidade de derivados com aplicação em áreas tão diversas como a catálise¹⁻³, óptica não linear^{4,5}, electroquímica⁶, medicina e biologia⁷. Recentemente, foram criados derivados macromoleculares exibindo propriedades luminescentes e com aplicações potenciais em biociências⁸. Os polímeros que contêm unidades de ferroceno como cadeias laterais ou mesmo nas cadeias principais também têm atraído uma atenção crescente, dado que podem ter novas propriedades eléctricas, ópticas ou até mesmo magnéticas⁹. Os polímeros com ferroceno nas cadeias principais começaram a ser investigados intensamente após o aparecimento de novas técnicas de polimerização, em particular, a polimerização por abertura de anel (sigla em inglês: ROP de ring-opening polymerisation) de ferrocenofanos com tensão de anel¹⁰. A polimerização por abertura de anel de ferrocenofanos com pontes de silício produz poli(ferrocenilsilanos), que a temperatura entre 500 e 1000 °C se transformam em compósitos cerâmicos com propriedades magnéticas¹¹. Os poli(ferrocenilsilanos) são materiais termoplásticos que se tornam líquidos acima de 150 °C e podem ser moldados em filmes, pastilhas ou fibras nanométricas¹². As suas propriedades termoplásticas são o resultado da flexibilidade molecular e do empacotamento molecular em forma helicoidal. Os oligo(ferrocenos) têm sido preparados e estudados por difracção de raios-X e modelação computacional¹³⁻¹⁷ de modo a ter uma ideia da conformação e empacotamento dos polímeros no estado sólido. A estrutura observada para o pentâmero, $\text{FcSiMe}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)]_n\text{Fc}$ ($n = 3$), parece ser um bom modelo do correspondente polímero, poli(ferrocenildimetilsilano)^{13,18}. Os oligo(ferrocenildimetilsilanos) com $n = 0-7$ podem ser preparados por oligomerização aniónica por abertura de anel de (1,1'-ferrocenodiil)dimetilsilano (**14**). O ferrocenofano **14** é também o precursor usado para preparar os correspondentes polímeros.

Alguns investigadores do departamento de Química da Universidade de Aveiro estudaram a modificação da β -CD com grupos ferrocenilo por abertura de anel de moléculas de **14** encapsuladas¹⁹. Este trabalho levou ao estudo da interacção das ciclodextrinas com oligo(ferrocenildimetilsilanos). A inclusão de ferroceno em ciclodextrinas- α , β e γ foi descrita pela primeira vez em 1984²⁰. Desde então, tem sido descrita a inclusão de uma larga variedade de derivados de ferroceno em ciclodextrinas²¹⁻²⁴.

Contudo, os únicos aductos ferroceno-ciclodextrina com caracterização bem sucedida por difracção de raios-X são o complexo α -CD-ferroceno na proporção de 2:1²⁵ e o complexo β -CD-ferroceno na proporção de 4:5²⁶. Isto torna a simulação computacional numa ferramenta muito importante para prever as estruturas dos compostos de inclusão CD-ferroceno. Harada *et al.* propuseram duas possíveis geometrias de inclusão de derivados de ferroceno em ciclodextrinas, nomeadamente a inclusão axial e equatorial²⁰. Estudos de mecânica molecular feitos em 1988 confirmaram as conclusões de Harada^{27,28}. Neste capítulo estão descritos os estudos experimentais e teóricos da interacção do trímero $\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2\text{Fc}]_2$ (**17**) com β -CD. Espera-se que estes estudos forneçam informação sobre a flexibilidade e conformação dos oligoferrocenos, iniciando também o estudo de uma nova família de compostos de inclusão do tipo ciclodextrinas-organometálicos.



Esquema 6.1.

2. Resultados e Discussão

2.1. Síntese e caracterização

Uma solução de $\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2\text{Fc}]_2$ (**17**) em diclorometano foi adicionada a uma solução aquosa de β -CD a 50 °C, numa estequiometria de 2:1 (β -CD:**17**). Um sólido laranja pálido precipitou lentamente na interface entre as duas soluções. Após agitação

durante 4 dias, o produto foi isolado por decantação e lavado com água. A análise elementar indicou a formação de um composto, **18**, com a proporção estequiométrica de duas moléculas de β -CD para uma de trímico. O rendimento foi de 36%. A Figura 6.1 mostra os difractogramas do hidrato de β -CD puro, do composto **17** e do produto **18**. O difractograma de **18** indica que o sólido é microcristalino e não contém quantidades detectáveis de qualquer um dos reagentes. A formação de uma nova fase é uma boa indicação da presença de composto de inclusão²⁹. A análise elementar e a termogravimetria mostraram que a encapsulação do hóspede é acompanhada por uma diminuição do conteúdo em água, de 14,4% na β -CD (10 ou 11 molécula de água por cada molécula de ciclodextrina) para 8,5% em **18** (cerca de 8 moléculas de água por ciclodextrina). Isto é normal na formação de compostos de inclusão, dado que uma fracção das moléculas de água, inicialmente presente na cavidade da ciclodextrina, deve ser removida durante a inclusão do hóspede. A termogravimetria de **18** revela uma segunda decomposição entre 250 e 315 °C, devida à decomposição simultânea do hóspede e do hospedeiro, sendo outra indicação da formação de um composto de inclusão.

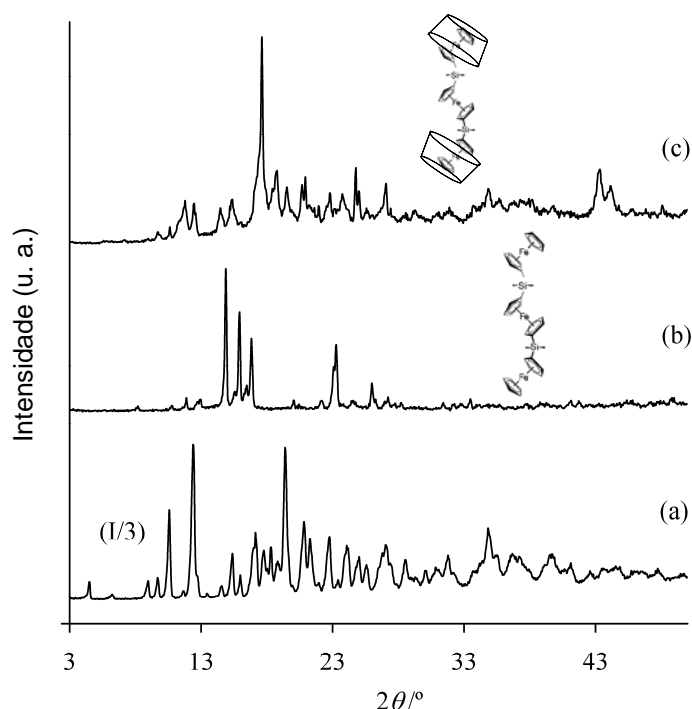


Fig. 6.1. Difractogramas de hidrato de (a) β -CD, (b) trímico **17**, e do composto de inclusão **18** (c).

A Figura 6.2 mostra os espectros de RMN ^{13}C CP MAS de estado sólido do hidrato de β -CD, do trímero **17** e do composto de inclusão **18**. O espectro do hidrato de β -CD é semelhante ao descrito anteriormente e exibe multiplicidade das ressonâncias para cada tipo de átomo de carbono³⁰⁻³². Isto está correlacionado com os diferentes ângulos de torção em torno das ligações entre os C-1 e C-4^{30,31} e com os ângulos de torção relacionados com os grupos hidroxilo³². As ressonâncias de ^{13}C estão atribuídas do seguinte modo: C-1 (101–104 ppm), C-4 (78–84 ppm), C-2,3,5 (71–76 ppm) e C-6 (57–65 ppm). O espectro do trímero **17** mostra dois singletos correspondentes aos anéis de Cp não substituídos e aos grupos metilo a 68,5 e 0 ppm, respectivamente. Outros sinais, parcialmente sobrepostos, presentes no intervalo de 71 a 73 ppm são atribuídos aos grupos Cp substituídos.

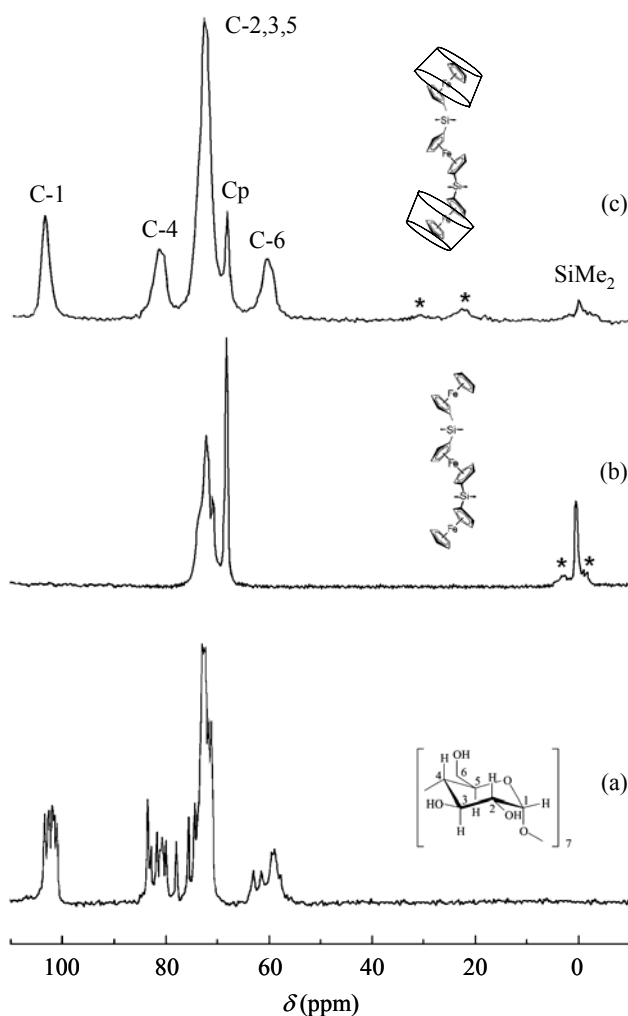


Fig. 6.2. Espectros de RMN de estado sólido de ^{13}C CP MAS de hidrato de β -CD (a), trímero **17** (b) e do composto de inclusão **18** (c). As bandas laterais de rotação estão assinaladas por asteriscos.

No espectro de **18** o sinal do grupo Cp situa-se a 68,6 ppm e o sinal dos grupos metilo desloca-se para 0,5 ppm. As multiplicidades das ressonâncias dos átomos de carbono da β -CD são reduzidas no espectro do composto de inclusão, dando sinais alargados. Isto é um resultado comum após a inclusão de um composto orgânico ou organometálico em ciclodextrinas e pode ser atribuído ao ganho de simetria do macrociclo após a inclusão³³.

Foram também obtidos espectros de RMN de ^{29}Si CP MAS do trímero **17** e de **18** (Figura 6.3). O composto **17** cristalino exibe um sinal alargado a -8,0 ppm. Depois da inclusão em β -CD são encontrados quatro sinais resolvidos a -6,7, -6,9, -7,6 e -8,0 ppm. Embora tenha havido várias tentativas de cristalizar este composto não se obteve qualquer fase apropriada para difracção de raios-X de cristal único. Deste modo não foi possível compreender as razões pelas quais se obtêm núcleos de Si não equivalentes. Estas razões podem ser devidas a efeitos de empacotamento, mudanças de conformação do hóspede, variações da interacção hóspede-hospedeiro (até mesmo existência de compostos 1:1) ou efeitos da inclusão que resultam no isolamento do hóspede trimetálico. É interessante notar que os sinais de RMN de ^{29}Si de soluções de oligo(ferrocenildimetilsilanos), $\text{FcSiMe}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)]_n\text{Fc}$ ($n = 0\text{--}7$), se encontram todos no intervalo de $-6,6 \pm 0,1$ ppm^{13,14}.

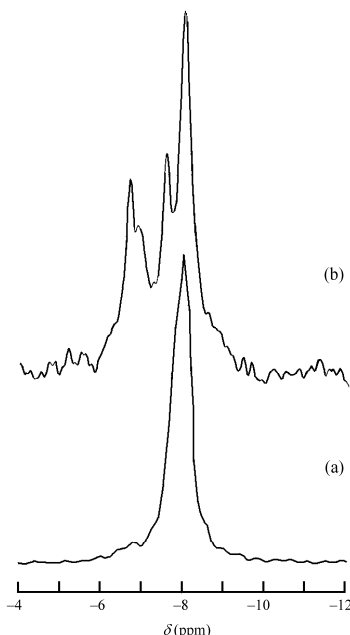


Fig. 6.3. Espectros de RMN de estado sólido de ^{29}Si CP MAS do trímero **17**(a) e do composto de inclusão **18**(b).

2.2. Simulação computacional

A Figura 6.4 apresenta os três conformémeros encontrados para o trímero (**17**). Estes conformémeros foram obtidos a partir de um conjunto de diferentes geometrias de partida e pensa-se que poderão ser representativos das configurações de energia mínima de **17**. A forma mais estável, **17a**, tem uma estrutura helicoidal, com os ângulos diedros Fe-C_(anel)-Si-C_(anel) de 103°, 156°, 66° e 69°. Os conformémeros **17b** e **17c** têm uma energia acima de **17a**, de 4,7 e 5,9 kJ mol⁻¹, respectivamente. O conformémero **17b** mimetiza a estrutura estendida existente na estrutura cristalina e o conformémero **17c** tem uma estrutura em forma de escada. As orientações relativas dos anéis Cp nas unidades de ferroceno em **17b** estão em conformação alternada no ferroceno central e eclipsada nos ferrocenos terminais, como também se observa na estrutura cristalina¹⁶. A preferência pela configuração alternada no ferroceno central em **17b** é provavelmente devida à repulsão entre os grupos substituintes. De facto, para o ferroceno não substituído, cálculos executados ao mesmo nível prevêem que a forma eclipsada D_{5h} é 3,1 kJ mol⁻¹ mais estável que a forma alternada D_{5d}.

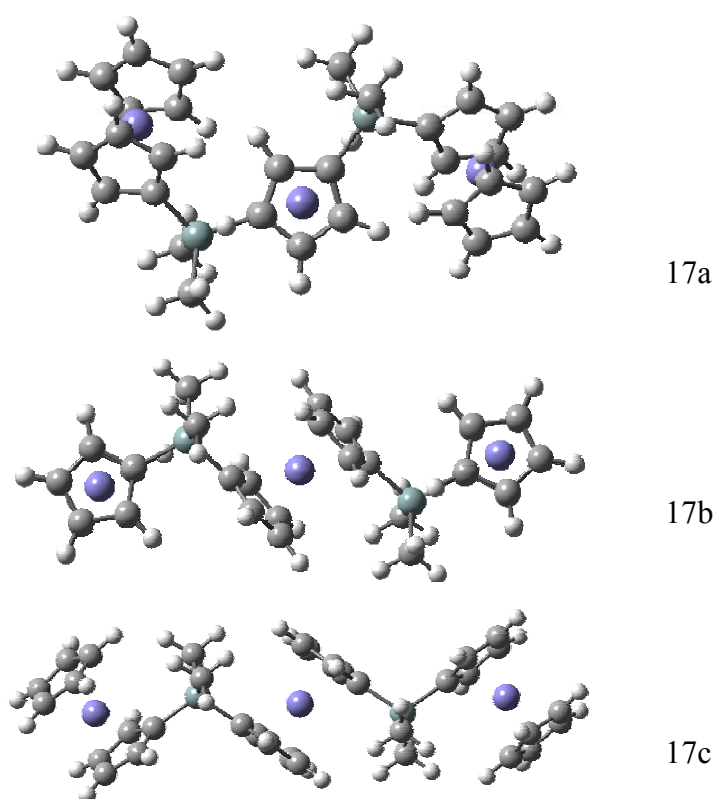


Fig. 6.4. Os três conformémeros encontrados para o trímero **17**.

A Figura 6.5 mostra a definição das coordenadas usadas no procedimento de determinação sequencial de energia de geometrias definidas com vista a localizar a melhor geometria de inclusão das unidade de ferroceno na β -CD. Num primeiro passo, a geometria de inclusão do ferroceno não substituído foi determina com o objectivo de testar a fiabilidade do método usado e providenciar um ponto de partida para a optimização da geometria de inclusão do composto β -CD·**17**.

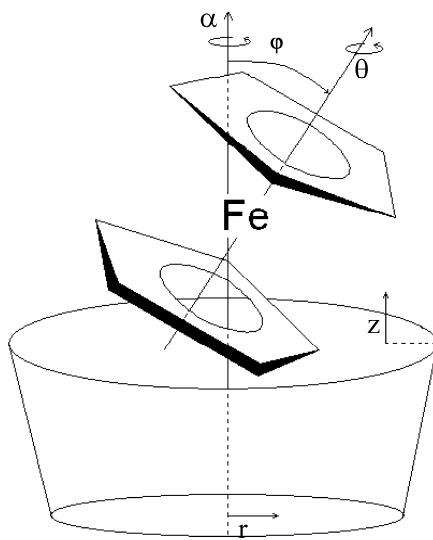


Fig. 6.5. Definição das variáveis usadas na determinação sequencial de energias de geometrias definidas.

Foram encontradas três estruturas diferentes para o aducto β -CD·ferroceno (Figura 6.6). A estrutura com energia mais baixa apresenta uma orientação axial do hóspede com uma energia de inclusão de -102 kJ mol^{-1} e $z_{\text{Fe}} = -380 \text{ pm}$ (Figura 6.6b). Esta é uma estrutura pouco comum, visto que o hóspede sai pela orla mais pequena da ciclodextrina. A orientação equatorial representada na Figura 6.6a tem uma energia de inclusão de -28 kJ mol^{-1} e $z_{\text{Fe}} = -30 \text{ pm}$. A possível ocorrência de uma geometria de inclusão inclinada, como a que se encontra no composto 2α -CD·ferroceno²⁵, foi estudada. Encontrou-se uma geometria estável a $(r_{\text{Fe}}, z_{\text{Fe}}) = (100, -40) \text{ pm}$ e $\varphi = 18^\circ$, com uma energia de inclusão de -70 kJ mol^{-1} . Como seria de esperar, encontram-se periodicidades nos valores de α e θ de 7ª e 5ª ordens, com barreiras entre os mínimos de 8 e 23 kJ mol^{-1} , respectivamente. Esta estrutura, representada na Figura 6.6c, foi considerada o melhor ponto de partida para os cálculos da geometria de inclusão do composto β -CD·**17**.

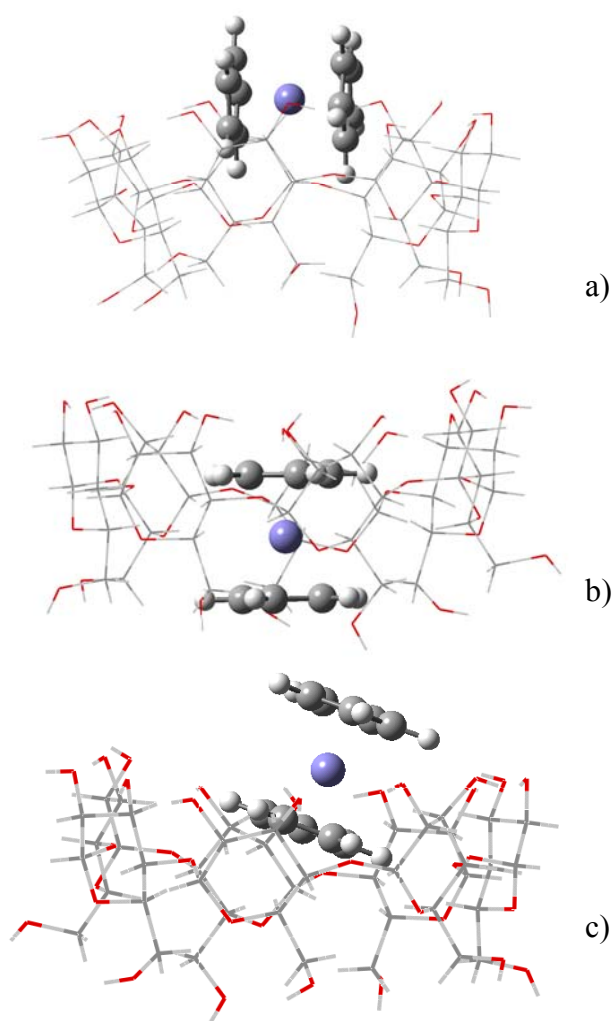


Fig. 6.6. Geometrias de inclusão equatorial (a), axial (b) e inclinada (c) para o aducto β -CD-ferroceno.

A Figura 6.7 mostra a estrutura de energia mínima encontrada para o complexo β -CD-**17b**. A estrutura **17b** foi seleccionada como hóspede porque oferece um melhor ajuste entre hóspede e hospedeiro que as estruturas **17a** ou **17c**. Os valores otimizados são $(r_{\text{Fe}}, z_{\text{Fe}}) = (110, -140)$ pm e $\varphi = 29^\circ$. Esta estrutura apresenta alguns contactos de curta distância entre os átomos de oxigénio da β -CD e os átomos de hidrogénio dos anéis ciclopentadienilo dos ferrocenos centrais e terminais. Estas interações C–H \cdots O, que estão no intervalo de 208 a 244 pm, têm provavelmente uma contribuição considerável para a estabilidade do complexo³⁴⁻³⁶.

A fiabilidade das geometrias de inclusão obtidas a diferentes níveis de computação

foi recentemente estudada por Casadesús *et al.*³⁷, ao basear-se na ocorrência de contactos $\text{H}\cdots\text{H}$ irrealistas entre os hóspedes e os hospedeiros. Nesta estrutura existem só três contactos $\text{H}\cdots\text{H}$ que ficam abaixo do limite de 220 pm (a 184, 209 e 212 pm) e assim pode-se admitir que a estrutura calculada é plausível. De facto, como foi notado por Casadesús *et al.*³⁷, um pequeno número de contactos a curta distância é aceitável e que valores inferiores a 200 pm não são necessariamente irreais.

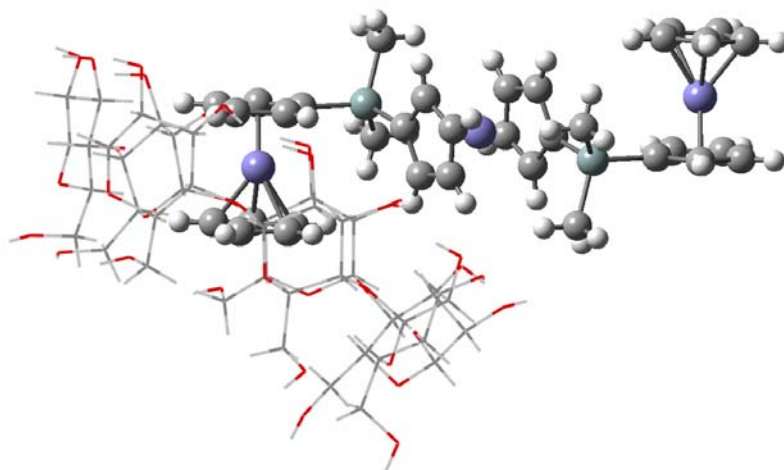


Fig. 6.7. Geometria calculada para a inclusão 1:1 do composto de inclusão contendo β -CD e **17b**.

A geometria do complexo de inclusão 2:1, $2\beta\text{-CD}\cdot\mathbf{17b}$, foi encontrada a partir da estrutura 1:1 anterior usando as propriedades de simetria do centro de inversão localizado no átomo central de ferro na molécula hóspede (Figura 6.8). Esta operação é feita assumindo que as duas ciclodextrinas não interagem uma com a outra, o que é uma aproximação razoável, dado que a distância entre estas resulta em cerca de 7 Å. A energia de inclusão encontrada para o aducto com estequiometria 2:1 (-302 kJ mol^{-1}) é aproximadamente o dobro da do aducto 1:1 (-157 kJ mol^{-1}), como era de esperar. Ambos são consideravelmente mais altos quando comparação com o correspondente valor de -70 kJ mol^{-1} para o complexos de $\beta\text{-CD}\cdot\text{ferroceno}$. Este aumento pode ser explicado pela interacção adicional do ferroceno central com as ciclodextrinas. No entanto, uma chamada de atenção deve ser feita no que diz respeito a estes valores, visto que estes não são corrigidos do erro da sobreposição das bases ou para a energia vibracional do ponto zero. A correcção do erro da sobreposição das bases não está disponível para cálculos em modo

ONIOM e os cálculos de frequência só se aplicam a geometrias completamente otimizadas.

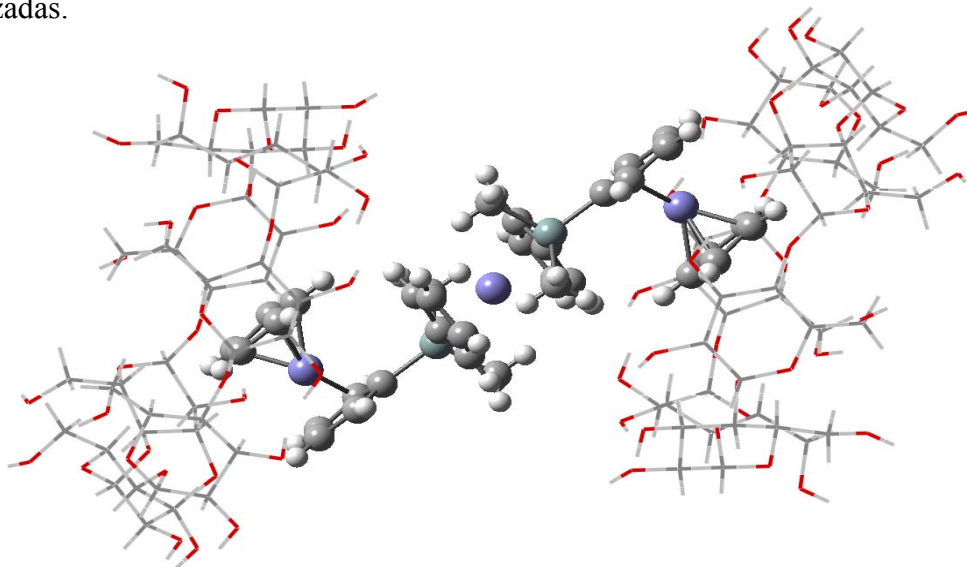


Fig. 6.8. Geometria calculada para a inclusão 2:1 do composto de inclusão **18** contendo β -CD e **17b**.

3. Conclusões

A inclusão do oligo(ferrocenildimetilsilano) trimetálico em β -CD foi conseguida e comprovada por combinação de métodos experimentais e teóricos. Este composto e o correspondente aducto contendo diferrocenildimetilsilano pertencem a uma família com potencial interesse de complexos de inclusão entre compostos orgânicos e organometálicos. Um futuro desenvolvimento poderá consistir em investigar o efeito da inclusão em certas propriedades das moléculas hóspedes, como por exemplo o comportamento electroquímico.

4. Bibliografia

1. R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, *J. Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 313.
2. T. J. Colacot, *Chem. Rev.* **103** (2003) 3101.
3. R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **92** (1992) 965.
4. I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **42** (1998) 291.
5. I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **43** (1999) 349.

6. D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, ed. VCH, Nova Iorque, 1995.
7. D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **104** (2004) 5931.
8. S. Fery-Forgues, B. Delavaux-Nicot, *J. Inorg. Nucl. Med. Biol.* **132** (2000) 137.
9. A. S. Abd-El-Aziz, *Macromol. Rapid Commun.* **23** (2002) 995.
10. I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **37** (1995) 131.
11. K. Kulbaba, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **22** (2001) 711.
12. I. Manners, *Chem. Commun.* (1999) 857.
13. R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 797.
14. R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 12683.
15. A. J. Lough, I. Manners, R. Rulkens, *Act. Cryst. C.* **50** (1994) 1667.
16. K. H. Pannell, V. V. Dementiev, H. Li, F. Cervanteslee, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, *Organometallics* **13** (1994) 3644.
17. S. Barlow, A. L. Rohl, S. G. Shi, C. M. Freeman, D. Ohare, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 7578.
18. F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 3121.
19. P. Ferreira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, J. Rocha, P. Santos, J. J. C. Teixeira-Dias, *Organometallics* **19** (2000) 1455.
20. A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 645.
21. A. Harada, Y. Hu, S. Yamamoto, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 729.
22. A. E. Kaifer, *Accounts Chem. Res.* **32** (1999) 62.
23. L. Cunha-Silva, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, W. M. Xue, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **656** (2002) 281.
24. Ž. Petrovski, S. S. Braga, S. S. Rodrigues, C. C. L. Pereira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, C. Freire, C. C. Romão, *New J. Chem.* **29** (2005) 347.
25. Y. Odagaki, K. Hirotsu, T. Higuchi, A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1990) 1230.
26. Y. Liu, R. Q. Zhong, H. Y. Zhang, H. B. Song, *Chem. Commun.* (2005) 2211.
27. F. M. Menger, M. J. Sherrod, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8606.
28. H. J. Thiem, M. Brandl, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8612.
29. W. Saenger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **19** (1980) 344.
30. M. J. Gidley, S. M. Bociek, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3820.

31. S. J. Heyes, N. J. Clayden, C. M. Dobson, *Carbohydr. Res.* 233 (1992) 1.
32. R. P. Veregin, C. A. Fyfe, R. H. Marcessault, M. G. Tayler, *Carbohydr. Res.* 160 (1987) 41.
33. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, A. D. Lopes, M. Pillinger, J. J. C. Teixeira-Dias, J. Rocha, C. C. Romão, *Supramol. Chem.* 14 (2002) 359.
34. J. Legendziewicz, V. Tsaryuk, V. Zolin, E. Lebedeva, M. Borzechowska, M. Karbowiak, *New J. Chem.* 25 (2001) 1037.
35. G. R. Desiraju, T. Steiner, *Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, ed. Oxford Press, Nova Iorque, 1999.
36. A. M. Amado, P. Ribeiro-Claro, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 971.
37. R. Casadesús, M. Moreno, A. González-Lafont, J. M. Lluch, M. P. Repasky, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 99.

CAPÍTULO 7

Inclusão dos oligo(ferrocenildimetilsilanos)
dimérico e trimérico em ciclodextrina- γ

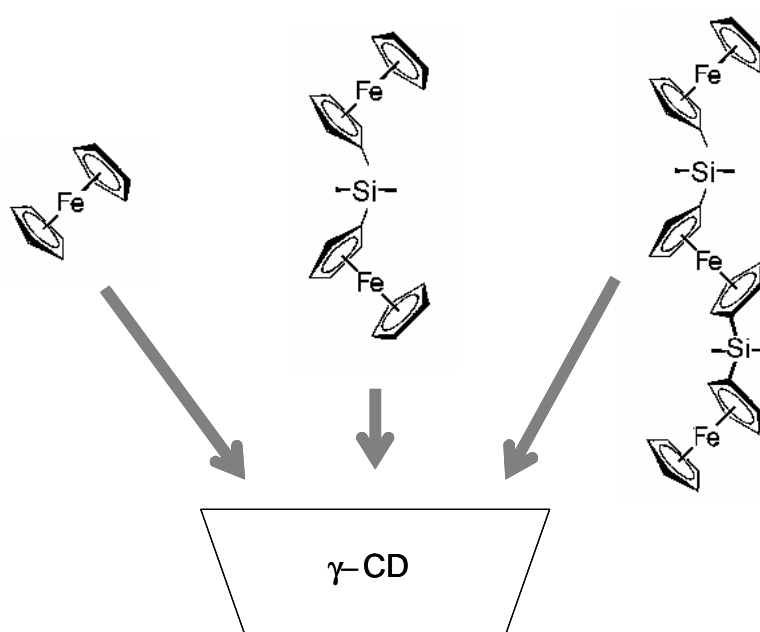
Resumo

Os oligo(ferrocenildimetilsilanos) FcSiMe_2Fc e $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Fc})_2$ foram incluídos em γ -CD tendo como resultado compostos de inclusão cristalinos com estequiometrias 2:1 e 3:1 (hóspede-hospedeiro), respectivamente. Para comparação, o composto de inclusão de γ -CD e ferroceno também foi preparado. A formação de verdadeiros compostos de inclusão foi confirmada por difracção de raios-X de pós, análise termogravimétrica e espectroscopia de RMN CP MAS de ^{13}C e ^{29}Si . Os difractogramas revelam que os compostos de inclusão contendo ferroceno e o trímero 1,1'-bis(ferrocenildimetilsilil)ferroceno têm estruturas de estado sólido muito semelhantes baseadas no empacotamento das moléculas hospedeiras. Os compostos de inclusão contendo os oligo(ferrocenildimetilsilanos) sofrem desidratação até aos 100 °C, após a qual não se observa perda de massa na termogravimetria até aos 225 °C. A dissociação dos complexos ocorre ligeiramente acima dos 225 °C e é imediatamente seguida pela perda dos hóspedes e decomposição do hospedeiro no intervalo de temperaturas 250-310 °C. Os espectros de RMN de ^{13}C a CP MAS mostram que a inclusão dos hóspedes na cavidade da ciclodextrina induz uma conformação mais simétrica do macrociclo, com mais semelhança no ambiente de cada unidade de glicose.

1. Introdução

Desde o início da década de 1990, que a interação das ciclodextrinas com polímeros orgânicos tem sido largamente investigada¹⁻¹⁴. Entre os polímeros incluídos com sucesso encontram-se poli(propilenoglicol), polipropileno, poli(metil-vinil-éter), poliisobutileno, poliésteres e poliaminas. Os compostos de inclusão resultantes são polirotaxanos que podem ser usados como máquinas moleculares¹³. Neste campo, os polímeros inorgânicos começaram a atrair atenção dadas as suas características de resistência ao calor e a certos compostos químicos. Harada e colaboradores estudaram os polímeros que contêm silício e demonstraram que as ciclodextrinas- β e γ formam compostos de inclusão cristalinos com poli(dimetilsiloxanos) e poli(dimetilsilanos) de várias massas moleculares^{15,16}.

Uma aproximação, mais abrangente mas largamente inexplorada, à formação de arquitecturas supramoleculares baseadas em ciclodextrinas é o uso de polímeros organometálicos como hóspedes. Considerando os ferrocenos e os seus derivados como hóspedes ideais para as ciclodextrinas¹⁷⁻²², começou-se a explorar a possibilidade de incluir em ciclodextrinas oligómeros e polímeros de ferroceno na cadeia principal, nomeadamente oligo(ferrocenilsilanos) e poli(ferrocenilsilanos). Neste capítulo, descreve-se um estudo experimental da formação de compostos de inclusão entre o dímero e o trímero de ferrocenildimetilsilano com a γ -CD. Para comparação o correspondente composto de inclusão com ferroceno também foi preparado e caracterizado.



Esquema 7.1

2. Resultados e Discussão

A mistura de uma solução aquosa de γ -CD com uma solução de ferroceno (**FcH**), diferrocenildimetilsilano (**15**) ou 1,1'-bis(ferrocenildimetilsilil)ferroceno (**17**) em diclorometano resultou na formação lenta de precipitados amarelos na interface entre as duas soluções. As análises elementares indicam que se formaram compostos designados como γ -CD·**FcH** (**19**), 2γ -CD·**15** (**20**) e 3γ -CD·**17** (**21**) com estequiometrias 3:4, 2:1 e 3:1 respectivamente. As formulações para **20** e **21** mostram que a razão entre os reagentes foi mantida nos produtos finais, o que não acontece com o produto **19**, onde se esperaria uma razão 1:1¹⁷. Uma razão não inteira (4:5) foi já encontrada na estrutura cristalina de um produto de inclusão de ferroceno em β -CD²⁰ (ver Capítulo 5, Figura 5.1). Os produtos foram caracterizados no estado sólido por difracção de pós de raios-X, análises termogravimétricas e espectroscopia de RMN de ¹³C e de ²⁹Si segundo rotação ao ângulo mágico.

A Figura 7.1 mostra os difractogramas do hidrato de γ -CD e dos compostos **19-21**. Também é mostrado um difractograma simulado, calculado a partir dos resultados da estrutura cristalina do composto de inclusão 1:1 de γ -CD e 1-propanol²³. O hidrato de γ -CD adota uma estrutura de caixa, também referida como “espinha de peixe” em que a cavidade de cada molécula é bloqueada pelas suas vizinhas. Esta estrutura converte-se numa estrutura em canal na presença de uma molécula hóspede apropriada. Assim, os compostos de inclusão γ -CD·1-propanol e γ -CD·metanol cristalizam no grupo espacial tetragonal $P4_212$ e exibem uma estrutura colunar constituída por moléculas de ciclodextrina empilhadas umas sobre as outras ao longo do eixo c ^{23,24}.

É claro, a partir da Figura 7.1, que as reflexões observadas dos compostos **19** e **21** coincidem com as do composto de inclusão γ -CD·1-propanol, e que são diferentes das do hidrato de γ -CD. Isto sugere a presença de estruturas do tipo canal, em que as moléculas de ferroceno e do composto **17** estão incluídas dentro das cavidades da γ -CD. O difractograma do composto **20** não está bem definido. Embora haja semelhanças entre este padrão e os dos compostos **19** e **21**, há também algumas diferenças importantes. Em particular, os sinais a menor ângulo de **19** e **21** têm um valor de 2θ de $7,5^\circ$, indexado à reflexão 200, que é indicadora de compostos de inclusão com γ -CD empacotadas em estruturas em canal¹¹.

Em contraste, o primeiro pico observado para **20** é a 2θ igual a $6,0^\circ$ e não se observa qualquer pico a cerca de $7,5^\circ$. Assim, não se pode definir com certeza o tipo de empacotamento para o composto **20**. Contudo, o facto do difractograma ser diferente do difractograma do hidrato de γ -CD é uma boa indicação para a formação de um composto de inclusão verdadeiro²⁵.

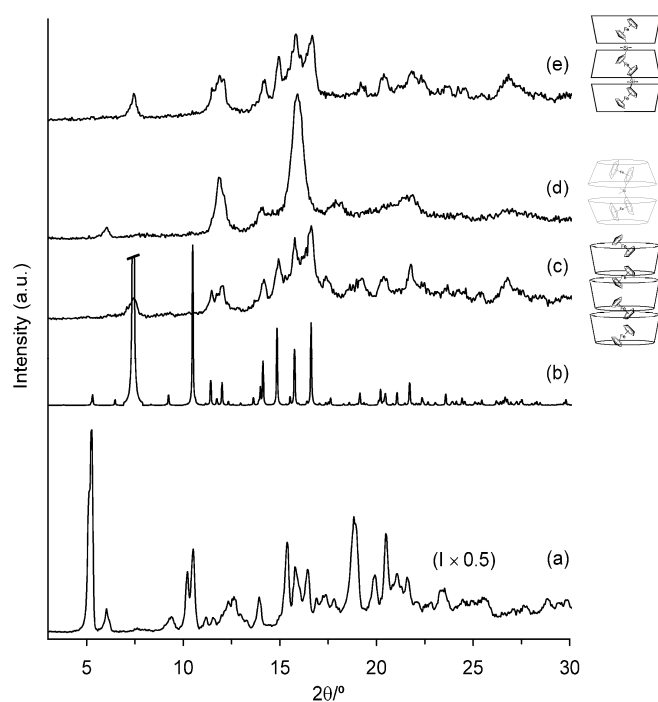


Fig. 7.1. Difractogramas experimentais (a, c-e) e simulado (b) de: (a) hidrato de γ -CD, (b) composto de inclusão 1:1 de γ -CD e 1-propanol, (c) compostos de inclusão **19**, (d) **20**, (e) **21**. O programa Powder Cell²⁶ foi usado para produzir o difractograma calculado (b) usando a estrutura cristalina descrita na literatura²³.

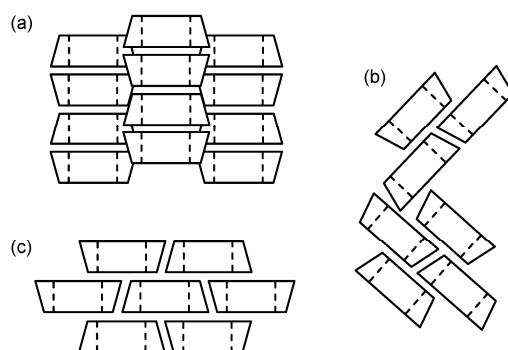


Fig. 7.2. Representação esquemática dos modos de empacotamento dos compostos de inclusão com ciclodextrinas: (a) canal cabeça-com-cabeça, (b) espinha de peixe, (c) parede de tijolo.

O complexo de inclusão **20** (2γ -CD-dímero) sofre dois passos de decomposição na análise termogravimétrica desde a temperatura ambiente até aos 350 °C. Os complexos de inclusão **19** (γ -CD-FcH) e **21** (3γ -CD-trímero) têm o mesmo comportamento. O primeiro, que ocorre até cerca de 100 °C, corresponde à remoção das moléculas de água localizadas nas cavidades das ciclodextrinas e nos interstícios entre estas. As perdas de massa observadas são consistentes com as análises elementares e indicam um número de 10, 7 e 13 moléculas de água por molécula de γ -CD, para **19**, **20** e **21**, respectivamente. Os três compostos decompõem-se abruptamente a cerca de 300 °C num só passo. Em contraste, o termograma da mistura física 2:1 de γ -CD e diferrocenildimetilsilano (**15**) revela duas perdas de massa, que correspondem às zonas onde **15** sublima (175-250 °C), e onde γ -CD funde e se decompõe (260-340 °C). O perfil para **20** mostra que o comportamento térmico é modificado pela inclusão em γ -CD. De facto, a libertação do hóspede e a decomposição do hospedeiro provavelmente ocorrem simultaneamente no intervalo de temperaturas de 250 a 310 °C. Embora se observem resultados semelhantes para o complexo **21**, não se pode concluir acerca do ganho de estabilidade, visto que o trímero **17** puro sublima a temperaturas tão altas como as de decomposição do complexo **21**. Para o complexo **19**, é observada uma perda gradual de 3% da massa inicial no intervalo de temperaturas de 80 a 225 °C, que podem corresponder a uma libertação parcial de ferroceno (a quantidade inicial de ferroceno é equivalente a 11,2% em massa).

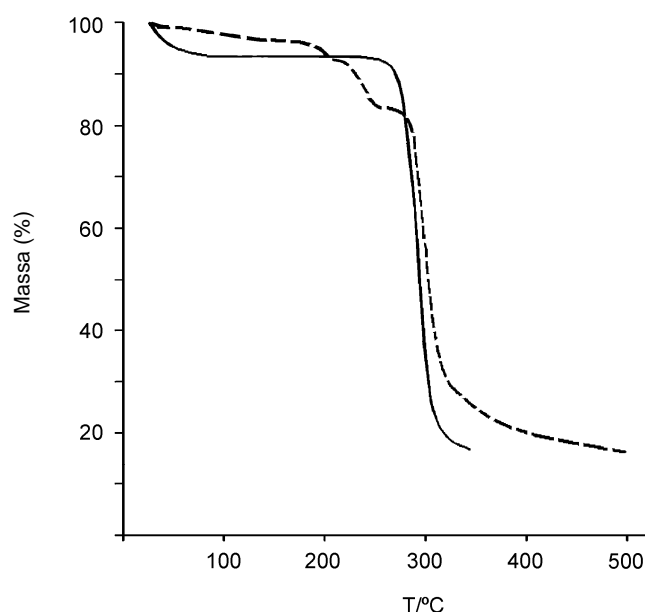


Fig. 7.3. Perfis de análise termogravimétrica dos compostos de inclusão **20** (—) e de uma mistura física de γ -CD e de diferrocenilsilano (**15**) numa razão molar de 2:1 (---).

Os espectros de ^{13}C do hidrato de γ -CD puro e dos compostos de inclusão **19** a **21** estão representados na Figura 7.4. O espectro do composto de inclusão γ -CD-ferroceno (**19**) está de acordo com o previamente publicado²⁷. Tal como o hidrato de β -CD, o hidrato de γ -CD exibe várias ressonâncias para cada tipo de átomo de carbono, atribuídos a C-1 (100-105 ppm), C-4 (77-84 ppm), C-2,3,5 (71-76 ppm) e C-6 (58-64 ppm). Esta variedade está essencialmente relacionada com os diferentes ângulos de torção em torno das ligações $1 \rightarrow 4$ ^{28,29} e os ângulos de torção que descrevem a orientação dos grupos hidroxilo³⁰. Em contraste, os carbonos correspondentes dos compostos de inclusão são geralmente observados como sinais únicos alargados com pouca ou nenhuma estrutura. Este é um resultado comum para compostos de inclusão do tipo canal, contendo hóspedes orgânicos como polímeros orgânicos¹⁻¹⁶ ou organometálicos como hemimolibdenocenos com carbonilos^{31,32}, e podem ser atribuídos a um aumento da simetria do macrociclo γ -CD após formação do composto de inclusão.

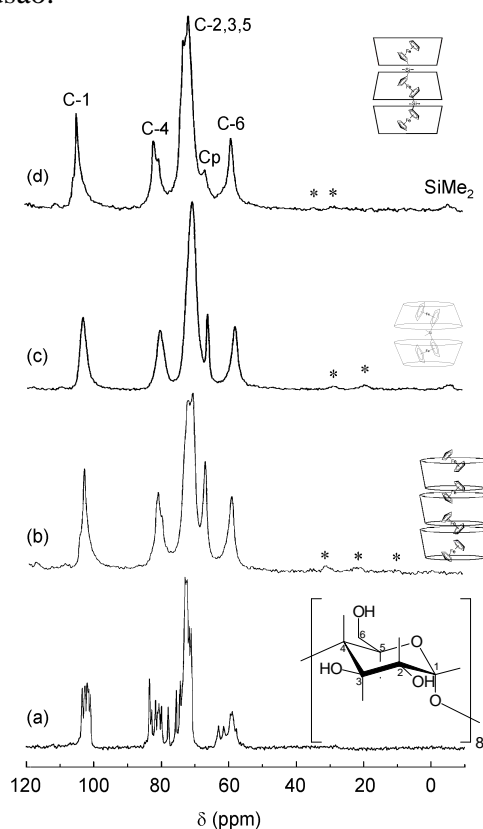


Figura 7.4. Espectros de RMN de ^{13}C CP MAS no estado sólido de: (a) hidrato de γ -CD, e dos compostos de inclusão (b) **19**, (c) **20** e (d) **21**. As bandas de rotação lateral estão marcadas com asteriscos.

Por outras palavras, a inclusão das moléculas hóspedes induz a adopção de uma conformação mais simétrica do macrociclo, com cada glucose num ambiente químico semelhante. Todos os espectros dos compostos de inclusão contêm um pico afilado a 68 ppm correspondente aos átomos de carbono do fragmento Cp, não desviado em relação aos compostos ferroceno, **15** e **17** livres. Os espectros de **20** e **21** contêm também um sinal alargado e fraco a cerca de 0 ppm correspondente aos grupos dimetilsililo.

Os espectros de ^{29}Si foram obtidos para os oligo(ferrocenildimetilsilanos) e os compostos de inclusão correspondentes (Figura 7.5). O dímero **15** e o trímero **17** exibem sinais únicos a -5,3 ppm e -8,0 ppm, respectivamente, para os grupos dimetilsililo. Estes valores são desviados cerca de 1,4 ppm em comparação com os espectros em solução, que contêm os sinais a $-6,6 \pm 0,1$ ppm para os grupos SiMe_2 interiores. Notavelmente, as ressonâncias para estes grupos nos compostos de inclusão têm desvios químicos muito próximos aos observados para os compostos **15** e **17** em solução: -6,4 ppm para **20** e -6,4/-6,9 ppm para **21**. A presença de dois sinais resolvidos para **21** sugere que há dois ambientes ligeiramente diferentes para os grupos SiMe_2 do hóspede.

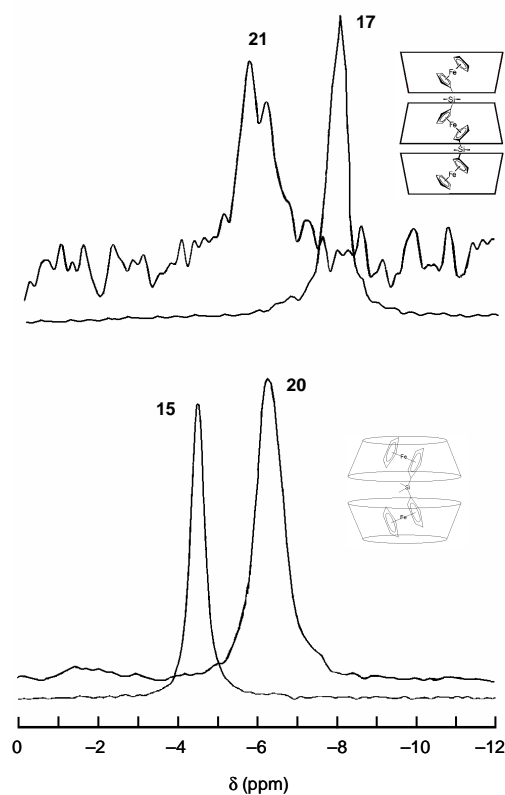


Fig.7.5. Espectros devRMN de ^{29}Si CP MAS no estado sólido de: **15**, **17** e dos respectivos compostos de inclusão **20** e **21**.

As diferenças de desvio químico observadas entre os espectros de RMN de ^{29}Si no estado sólido entre **15** e **20** (e entre **17** e **21**) são provavelmente devidas a diferenças de susceptibilidade magnética induzidas pelos diferentes meios envolventes de cada composto. Consequentemente, o facto das ressonâncias correspondentes aos compostos de inclusão serem coincidentes com as dos espectros em solução dos oligo(ferrocenildimetilsilanos) livres é uma prova adicional para que as moléculas organometálicas se encontrem isoladas entre si, nas cavidades da ciclodextrina, tal como se passa em solução.

De particular interesse neste capítulo é o provável modo de inclusão para o composto **21**. A presença de uma estrutura de tipo canal com uma estequiometria de 3:1 (hóspede:hospedeiro) significa que se tem que considerar a possibilidade de encaixar um trímero organometálico nas cavidades de três moléculas de γ -CD consecutivas. A estrutura deste arranjo foi descrita por uma aproximação geométrica simples, a partir da estrutura optimizada de **17** (Ver Capítulo 6) e a estrutura cristalina do composto de inclusão γ -CD·metanol com empacotamento em canal²⁴. Como se mostra na Figura 7.6, este modelo simples revela que há espaço suficiente para acomodar o trímero dentro das cavidades da γ -CD e, além disso, que a conformação linear do hóspede permite uma interacção máxima de cada fragmento ferrocenilo com cada cavidade de γ -CD, deixando o esqueleto da ciclodextrina intacto.

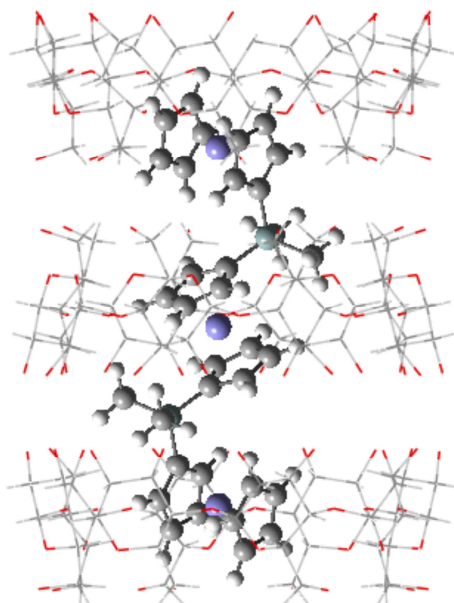


Fig. 7.6. Possível geometria para o composto de inclusão **21**.

3. Conclusões

Neste capítulo demonstrou-se que os oligo(ferrocenildimetilsilanos) formam compostos de inclusão cristalinos com a γ -CD. De particular interesse é o facto do trímero bis(ferrocenildimetilsilil)ferroceno formar um composto 3:1 com um empacotamento em canal. Este tipo de empacotamento é o que é sempre encontrado para compostos de inclusão contendo polímeros orgânicos e também polímeros contendo silício tais como poli(dimetilsiloxanos) e poli(dimetilsilanos). Considerações geométricas simples indicam que o ajuste hóspede-hospedeiro entre o trímero e a γ -CD é particularmente favorável, permitindo especular que oligo(ferrocenilsilanos) mais longos e mesmo até poli(ferrocenilsilanos) devem ser apropriados para a formação de compostos de inclusão com a γ -CD, conduzindo a uma nova família de híbridos orgânico-organometálicos com potenciais propriedades ópticas, magnéticas ou electroquímicas.

4. Bibliografia

1. A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* 23 (1990) 2821.
2. A. Harada, M. Kamachi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 1322.
3. G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem., Int. Ed.* 31 (1992) 197.
4. A. Harada, S. Suzuki, M. Okada, M. Kamachi, *Macromolecules* 29 (1996) 5611.
5. K. A. Udachin, L. D. Wilson, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12375.
6. J. Li, D. Yan, *Macromolecules* 34 (2001) 1542.
7. F. M. Raymo, J. F. Stoddard, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1643.
8. A. Harada, J. Li, S. Suzuki, M. Kamachi, *Macromolecules* 26 (1993) 5267.
9. A. Harada, T. Nishiyama, Y. Kawagushi, M. Okada, M. Kamachi, *Macromolecules* 30 (1997) 7115.
10. Y. Kawagushi, T. Nishiyama, M. Okada, M. Kamachi, A. Harada, *Macromolecules* 33 (2000) 4472.
11. C. C. Rusa, M. Rusa, M. Gomez, I. D. Shin, J. D. Fox, A. E. Tonelli, *Macromolecules* 37 (2004) 7992.
12. S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddard, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1959.
13. A. Harada, *Accounts Chem. Res.* 34 (2001) 456.
14. J. Peet, C. C. Rusa, M. A. Hunt, A. E. Tonelli, C. M. Balik, *Macromolecules* 38 (2005) 537.

15. H. Okumura, Y. Kawagushi, A. Harada, *Macromolecules* 34 (2001) 6338.
16. H. Okumura, A. Kawaguchi, A. Harada, *Macromolecules* 36 (2003) 6422.
17. A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 645.
18. A. Harada, Y. Hu, S. Yamamoto, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 729.
19. Y. Odagaki, K. Hirotsu, T. Higuchi, A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. I* (1990) 1230.
20. Y. Liu, R. Q. Zhong, H. Y. Zhang, H. B. Song, *Chem. Commun.* (2005) 2211.
21. A. E. Kaifer, *Accounts Chem. Res.* 32 (1999) 62.
22. L. Cunha-Silva, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, W. M. Xue, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* 656 (2002) 281.
23. J. P. Ding, T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci.* 47 (1991) 731.
24. T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci.* 54 (1998) 450.
25. W. Saenger, *Angew. Chem., Int. Ed.* 19 (1980) 344.
26. W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* 29 (1996) 301.
27. F. Imashiro, D. Kuwahara, N. Kitazaki, T. Terao, *Magn. Reson. Chem.* 30 (1992) 796.
28. M. J. Gidley, S. M. Bociek, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3820.
29. S. J. Heyes, N. J. Clayden, C. M. Dobson, *Carbohydr. Res.* 233 (1992) 1.
30. R. P. Veregin, C. A. Fyfe, R. H. Marcessault, M. G. Tayler, *Carbohydr. Res.* 160 (1987) 41.
31. S. S. Braga, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, J. Rocha, C. C. Romão, J. J. C. Teixeira-Dias, *Dalton Trans.* (2000) 2964.
32. S. Lima, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. J. C. Teixeira-Dias, J. Rocha, C. C. Romão, *Organometallics* 20 (2001) 2191.

Considerações finais

Este trabalho encontra-se essencialmente dividido em duas partes. A primeira refere-se ao estudo das propriedades de luminescência de compostos de tris- β -dicetonato de európio e sua inclusão em ciclodextrinas, e a segunda ao estudos da inclusão de oligómeros de ferrocenildimetilsilano em ciclodextrinas.

Na primeira parte descreve-se a preparação e estudo das propriedades de compostos luminescentes do tipo tris- β -dicetonatos de európio. No segundo capítulo foram apresentados os compostos $\text{Eu(NTA)}_3\text{.Phen}$ e $[\text{Eu(NTA)}_3]_2\text{.Bpym}$ com uma eficiência quântica melhor que o composto precursor $\text{Eu(NTA)}_3\text{.2H}_2\text{O}$. Contrariamente no terceiro capítulo, os dois compostos do tipo $\text{Eu(NTA)}_3\text{.DAB}$ têm uma eficiência quântica quase nula, devido à existência de uma forte banda de transferência de carga que impede a emissão de luz pelo centro metálico. Através do estudo dos compostos equivalentes de gadolínio foi possível conhecer melhor os níveis de energia dos ligandos e sua posição relativa aos níveis do európio.

No quarto capítulo estudou-se a modificação da propriedades de luminescência dos compostos $\text{Eu(NTA)}_3\text{.2H}_2\text{O}$ e $\text{Eu(NTA)}_3\text{.Bipy}$ pela inclusão em ciclodextrinas. Verifica-se que há uma grande variedade de resultados conforme os complexos de inclusão que são preparados. Assim, tanto há uma indução de emissão dos estados de singuleto dos ligandos (caso de $\beta\text{-CD}\cdot\text{Eu(NTA)}_3\text{.2H}_2\text{O}$), como há um aumento da sensibilização do metal (por exemplo, $\text{TRIMEG}\cdot\text{Eu(NTA)}_3\text{.2H}_2\text{O}$). O estudo da interacção de compostos de európio com ciclodextrinas ainda está muito incompleto, o que não permite uma sistematização dos resultados. Assim, deverão ser realizados mais estudos de modo a poder correlacionar a estrutura com as propriedades de fotoluminescência.

Os compostos diferrocenildimetilsilano e 1,1'-bis(ferrocenildimetilsilil)-ferroceno foram incluídos em $\beta\text{-CD}$ e $\gamma\text{-CD}$. Para efeitos de comparação os compostos de inclusão de ferroceno também foram preparados. Foi possível, através do estudo comparativo de difractogramas, deduzir o modo de empacotamento das ciclodextrinas. Os compostos de inclusão em $\beta\text{-CD}$ foram simulados computacionalmente, usando o pacote de programas Gaussian 03W. Estas simulações foram feitas através de um determinação sequencial de energia de geometrias definidas. Estes cálculos têm algumas limitações no método usado, que incluem os erros inerentes a uma simulação computacional, mas também o facto de se ter ignorado a presença de moléculas de água e as forças de empacotamento. A síntese destes novos compostos de inclusão abriu um

novo capítulo na síntese de polímeros organometálicos, visto que o passo seguinte será, logicamente, sintetizar compostos de inclusão com oligómeros mais longos e polímeros como hóspedes. Ainda assim, a determinação sequencial de energia de geometrias definidas usada é um melhoramento em relação ao que normalmente é feito. Estes compostos de inclusão polimetálicos constituirão uma novidade no que diz respeito à inclusão em ciclodextrinas. O modo de empacotamento da γ -CD induzirá um alinhamento do polímero segundo o seu eixo. Este alinhamento poderá ter implicações nas propriedades magnéticas ou eléctricas do composto de inclusão. Esta área de estudo encontra um paralelo estrutural nos compostos de inclusão em nanotubos de carbono.

Parte experimental

1. Técnicas de caracterização

Análise elementar

As análises elementares de C, H, N foram realizadas no Instituto de Tecnologia Química e Biológica (ITQB) em Oeiras. As análises elementares de Fe foram realizadas por ICP (Inductively Coupled Plasma), no Laboratório Central de Análises em Aveiro, num aparelho Jobin Yvon 70 Plus.

Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TGA) foram feitas num sistema Shimadzu TGA-50 com taxa de aquecimento de 5 K min^{-1} numa atmosfera estática de ar.

Difracção de Raios-X de pós

As análises de difracção de raios-X de pós foram obtidas num difractómetro Philips X'pert usando a radiação $\text{Cu-K}\alpha$ filtrada por Ni ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) numa geometria de Bragg-Brentano com um monocromador de grafite no feixe difractado.

Difracção de Raios-X de cristal único

As estruturas cristalinas foram determinadas a 120 K usando uma radiação filtrada por um monocromador de grafite. As reflexões foram recolhidas no difractómetro Siemens SMART e os efeitos de polarização de Lorentz e de absorção foram corrigidos¹. As estruturas foram resolvidas por métodos directos usando o programa SIR97² e refinadas pela técnica dos mínimos quadrados com os factores de erro $RI = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ e $wRI = \sqrt{(\sum \|F_o\| - \|F_c\|)^2 / \sum F_o^2}$, com $w = 1 / (\sigma F_o^2 + B + (I + A) F_o^2)$ usando os programas do pacote KRYSTAL³. Os átomos de hidrogénio foram localizados geometricamente em posições calculadas à distância C–H = $0,95 \text{ \AA}$ e com factores isotrópicos de vibração térmica 20% maiores que os equivalentes dos átomos a que estes estão ligados. Os factores de estrutura de cada elemento foram retirados da literatura⁴. Todo o processo de recolha de dados e determinação de estruturas foi realizado pelos Doutores Josua Jepsen e Alan Hazell da Universidade de Aarhus situada na Dinamarca.

Espectrometria de Infravermelho

Os espectros de IV foram obtidos em pastilhas de KBr, usando um espectrofotômetro de infravermelho FTIR IR Mattson-7000. A intensidade das bandas é descrita pela seguinte convenção: vs-muito forte, s-forte, m-média, w-fraca, vw-muito fraca, br-banda alargada.

Espectrometria de Raman

Os espectros de Raman foram registados num aparelho Brüker RFS100/S FT (Nd: YAG laser, 1064 nm excitation, InGaAs detector).

Ressonância Magnética Nuclear de Solução

Os espectros de ^1H NMR foram medidos em solução num espectrómetro Bruker CXP 300. Os desvios químicos foram descritos em ppm usando o TMS como referência. A multiplicidade e forma dos sinais são descritas pela seguinte convenção: s-singuleto, d-dobleto, t-triplete, m-multiplete, br-sinal alargado.

Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido

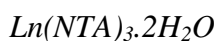
Os espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido foram obtidos usando a polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP-MAS). O espectrómetro usado foi um Bruker MSL 400P de 9,4 T com um pulso de ^1H de 4,5 ms a 90° , 2 ms de tempo de contacto, rotação a cerca de 9 Hz e um intervalo de 12 segundos entre cada aquisição. Trabalhou-se à temperatura de 25 °C. Os desvios químicos foram descritos em ppm usando o TMS como referência externa.

Fotoluminescência

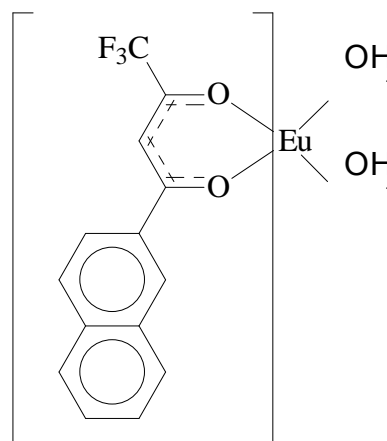
Os espectros de fotoluminescência (14–300 K) foram registados num espectrómetro Jobin Yvon-Spex (HR 460) acoplado a um fotomultiplicador R928 Hamamatsu. A fonte de excitação foi uma lâmpada de arco A 300 W Xe acoplada a um monocromador Jobin Yvon-Spex (TRIAX 180). Todos os espectros foram corrigidos em função da resposta do detector. A obtenção e análise de resultados foi feita pelos Doutores Rute Sá Ferreira, José Paulo Rainho e Luís Carlos.

2. Materiais utilizados

As ciclodextrinas α , β e γ foram cordialmente oferecidas pela Wacker-Chemie (Alemanha) e a octaquis-tris-2,3,6-O-metil- γ -ciclodextrina (TRIMEG) foi comprada à Cyclolab (Hungria). Os compostos $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetona (HNTA), $n\text{-BuLi}$ e SiMe_2Cl_2 foram comprados à Aldrich, a 2,2'-bipiridina e o ferroceno à Merck, a 1,10-fenantrolina à Panreac e a 2,2'-bipirimidina à Lancaster. Os compostos p -tolil-DAB, e o -tolil-DAB foram preparados usando métodos descritos na literatura⁵.



A síntese dos compostos $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) e $\text{Gd}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1a**) foi adaptada de uma síntese existente na literatura⁶. Apresenta-se de seguida a síntese tal como foi feita e os dados considerados relevantes para a discussão. Dissolve-se HNTA (1,94 g; 7,29 mmol) em etanol (25 mL) a 50 °C. Ajusta-se a pH = 8 com uma solução aquosa de NaOH 1 M. De seguida, adiciona-se lentamente e com agitação, $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,43 mmol) em suspensão aquosa (35 mL), formando-se uma goma amarela. Após 4 horas de reacção com agitação vigorosa, filtra-se e lava-se com água até pulverizar a goma formada. O pó amarelo formado é seco no exsiccador.



$\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1**):** $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3060 (w), 1613 (s, br), 1590 (s), 1571 (s), 1533 (s), 1460 (m), 1431(m), 1384 (m), 1354(m), 1297 (vs, br), 1253 (s), 1198 (s), 1135 (s), 1073 (m), 958 (m), 936 (w), 866 (m), 794 (s), 766 (m), 748 (m), 728(m), 570 (m), 520 (w) 471 (m), 397 (w), 357 (w);

Raman/ cm^{-1} : 3058 (m), 2924 (w), 1628 (vs), 1595 (m), 1468(s), 1431 (m), 1386 (vs), 1298 (m), 1228(m), 1198(m), 1146(w), 1127(w), 1019(w), 961(w), 870(w), 771 (s), 517(m), 468(w), 393 (w), 308 (w);

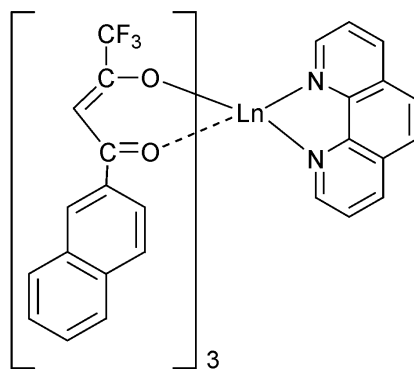
TGA: [T.A.-100 °C]-perda de água de coordenação (3%); [100-350 °C] perda de 54%; [350-600 °C] 21%; [600-700] 2%; Resíduo 17,7%

Gd(NTA)₃·2H₂O (1a): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3057 (w), 1612 (s), 1593 (s), 1570 (m), 1533 (s), 1461 (m), 1431(w), 1385 (w), 1354(w), 1299 (vs), 1252 (s), 1198 (s), 1135 (s), 1074 (w), 959 (m), 936 (w), 864 (m), 794 (s), 764 (m), 747 (m), 728(m), 685 (s), 569 (m), 471 (m);

TGA: [T.A.-100 °C]-perda de água de coordenação (2%); [100-350 °C] perda 63%; [350-600 °C] 19%; [600-700] 2%; Resíduo 13,8%.

Ln(NTA)₃.Phen

Uma solução de hidrato de 1,10-fenantrolina (0,097 g, 0,491 mmol) em CHCl₃ (5 mL) foi adicionada a uma solução de Ln(NTA)₃·2H₂O (0,494 mmol) em CHCl₃ (15 mL) à temperatura ambiente, tendo-se deixado a reacção decorrer durante 3 horas sob agitação. O solvente foi evaporado e o sólido resultante foi lavado com hexano. Após secagem em vácuo obteve-se um pó amarelo alaranjado.



Eu(NTA)₃·Phen (2): (0,51 g, 92%) (Valores obtidos: C, 57,19; H, 2,94; N, 2,58. Valores calculados para C₅₄H₃₂F₉N₂O₆Eu: C 57,51; H 2,86; N 2,48%);

$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3060 (w), 1611 (s, br), 1590 (s), 1568 (s), 1530 (s), 1509 (s), 1472 (m), 1462 (m), 1427(m), 1384 (m), 1349(m), 1295 (vs, br), 1251 (s), 1198 (s), 1184 (s), 1126 (s), 1072(m), 957 (m), 863 (m), 845 (m), 794 (s), 752 (m), 728(m), 683 (m), 568 (m), 471 (m); Raman/cm⁻¹: 3059 (m), 1624 (vs), 1594 (m), 1570 (w), 1465 (s), 1430 (m), 1418 (m), 1387 (vs), 1292 (s), 1217(m), 1199(m), 770 (m), 518(m), 366 (w), 269 (w);

δ_{H} (300 MHz, CDCl₃, SiMe₄) 10,40 (d, 2H, Phen), 9,80 (s, 2H, Phen), 9,34 (br, 2H, Phen), 8,48 (d, 2H, Phen), 7,89 (d, J = 8 Hz, 3H, naphth), 7,75–7,64 (m, 9H, naphth), 7,53 (t, J = 7 Hz, 3H, naphth), 7,41 (d, J = 7 Hz, 6H, naphth), 3,45 (s, 3H, CH).

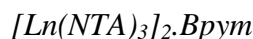
TGA: [T.A.-200 °C]- nenhuma perda de massa; [230-380 °C] perda 63,6%; [450-540 °C] 17,6%; [540-720] 1,9%; Resíduo 16,9%. A recristalização em CHCl₃/Et₂O resultou em cristais amarelos. O composto cristalizou com uma molécula de Et₂O que estava distribuída em três sítios diferentes, aos quais foram arbitrariamente atribuídos os mesmos factores de ocupação.

Gd(NTA)₃·Phen (3): (0,43 g, 93%) Valores obtidos: C 56,91; H 2,96; N 2,41. Valores calculados para C₅₄H₃₂F₉N₂O₆Gd: C 57,24; H 2,85; N 2,47%;

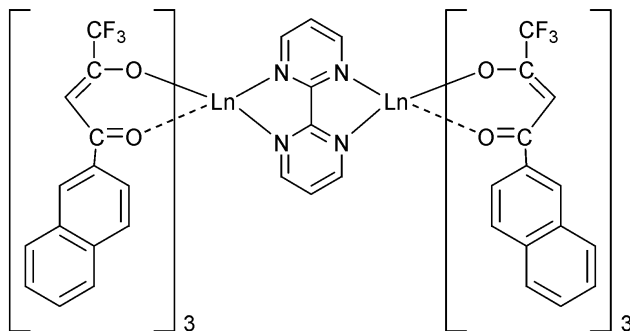
$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3061 (w), 2925 (w), 1611 (s), 1592 (s), 1569 (m), 1531 (m), 1509 (s), 1474(m), 1466 (m), 1428 (m), 1384 (w), 1352(m), 1299 (vs, br), 1251 (s), 1198 (s), 1187 (s), 1135 (s), 1074(m), 959 (m), 936 (m), 864 (m), 842 (m), 793 (s), 765 (m), 751 (m), 728 (m), 684 (m), 569 (m), 472 (m);

Raman/ cm^{-1} : 3058 (m), 1627 (vs), 1595 (m), 1570 (w), 1466(s), 1431 (m), 1418 (m), 1387 (vs), 1297 (s), 1218(m), 1199(m), 771 (m), 518(m), 366 (w), 272 (w);

A recristalização em CHCl₃/Et₂O resultou num pó branco. TGA: [T.A.-100 °C]-perda de água de cristalização (0,9%); [200-380 °C] perda 63,6%; [470-540 °C] 16,2%; [540-720 °C] 1,7%; Resíduo 17,6%.



Uma solução de 2,2'-bipirimidina (0,043 g; 0,274 mmol) em CHCl₃ (5 mL) foi adicionada a uma solução de Ln(NTA)₃·2H₂O (0,551 mmol) em CHCl₃ (15 mL) à temperatura ambiente, tendo-se deixado a reacção decorrer durante 24 horas sob agitação. O solvente foi evaporado e o sólido resultante foi lavado com hexano. Após secagem em vácuo obteve-se um pó laranja. Por recristalização em CHCl₃/Et₂O obtiveram-se cristais amarelos.



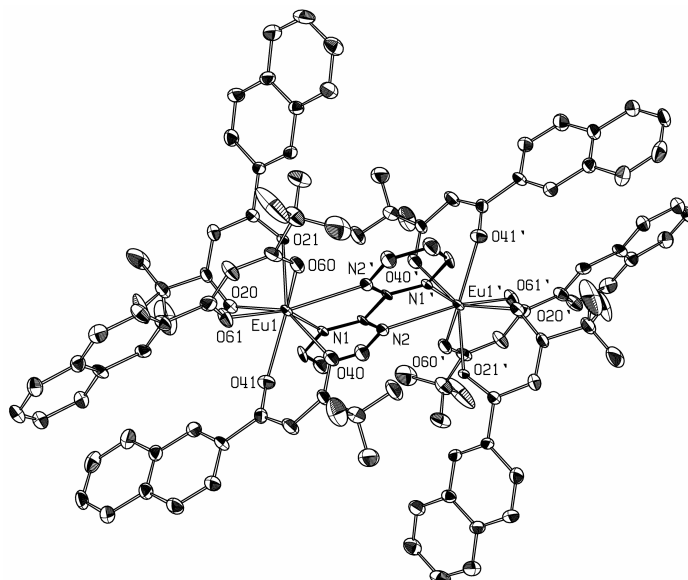
[Eu(NTA)₃]₂·Bpym (4): (0,45 g, 79%) Valores obtidos: C, 53,76; H, 2,79; N, 2,86. Valores calculados para C₉₂H₅₄F₁₈N₄O₁₂Eu₂ : C, 53,81; H, 2,65; N, 2,73%

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3062 (w), 1610 (vs), 1592 (s), 1569 (s), 1531 (s), 1510 (m), 1461 (m), 1412 (m) 1384 (w), 1354 (m), 1298 (vs), 1199 (s), 1138 (s), 958 (m), 793 (s), 759 (m), 684 (m), 569 (m), 466 (m) (KBr);

Raman/ cm^{-1} : 3056 (m), 1628 (vs), 1595 (m), 1565 (m), 1469 (s), 1429 (m), 1388 (vs), 1290 (s), 1219 (m), 1198 (m), 772 (m), 518(m), 362 (w), 250(w);

δ = 10,90 (s, br, 2H, Bpym), 8,37 (s, br, 4H, Bpym), 7,98 (m, br, 6H, naphth), 7,89 (d, 6H, naphth), 7,84 (d, 6H, naphth), 7,73 (d, 6H, naphth), 7,51 (t, 6H, naphth), 7,38 (t, 6H, naphth), 7,19 (t, 6H, naphth), 3,03 (s, 6H, CH);

TGA: [T.A.-200 °C]-nenhuma perda de massa; [230-370 °C] perda 58,8%; [450-540 °C] 20,5%; [540-720] 1,3%; Resíduo 19,2%.



Dados cristalográficos e de refinamento

Formulação	[Eu(NTA) ₃] ₂ ·Bpym	Z	1
Fórmula empírica	C ₉₂ H ₅₄ Eu ₂ F ₁₈ N ₁₄ O ₁₂	D _{calc}	1,668 g cm ⁻³
Massa molecular	2053,48 g mol ⁻¹	T (K)	120 K
Sistema cristalino	Triclínico	Reflexões recolhidas	14713
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	Refl. Independentes (<i>R</i> _{int})	9412 (0,079)
<i>a</i>	10,046(1) Å	Refl. observadas [<i>I</i> > 3σ <i>I</i>]	6857
<i>b</i>	12,731(1) Å	Índice <i>R</i> 1 [<i>I</i> > 3σ <i>I</i>]	0,074
<i>c</i>	17,356(2) Å	Índice <i>wR</i> 1	0,071
α	106,323(2)°	Bondade do ajuste	1,163
β	97,140(2)°	Δρ _{max}	5,6(3) e Å ⁻³
γ	101,931(2)°	Δρ _{min}	-2,9(3) e Å ⁻³
Volume	2044,4(4) Å ³	Nº de depósito CCDC	221873

Distâncias (Å) e ângulos (°) seleccionados

Eu1–N1	2,598(8)	Eu1–O61	2,311(6)
Eu1–N2	2,621(6)	Eu1–Eu1	6,856(1)
Eu1–O20	2,366(7)	O20–Eu1–O21	71,6(2)
Eu1–O21	2,362(5)	O40–Eu1–O41	71,5(2)
Eu1–O40	2,384(7)	O60–Eu1–O61	71,7(2)
Eu1–O41	2,350(6)	N1–Eu1–N2	62,4(2)
Eu1–O60	2,358(7)		

[Gd(NTA)₃]₂·Bpym (5): (0,46 g, 81%) Valores obtidos: C, 53,79; H, 2,54; N, 2,68. Valores calculados para C₉₂H₅₄F₁₈N₄O₁₂Gd₂: C, 53,54; H, 2,64; N, 2,71%;

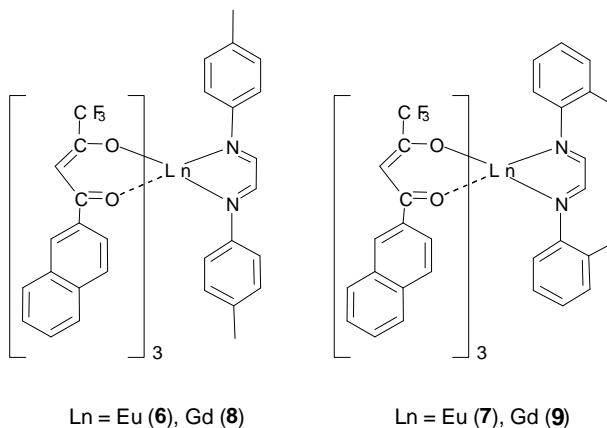
$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3070 (w), 2968(w), 1636 (m), 1611 (vs), 1592 (s), 1569 (s), 1530 (m), 1509 (m), 1461 (m), 1412 (m), 1384 (w), 1354 (w), 1297(vs), 1199 (s), 1137 (s), 1073 (m), 957 (m), 792 (s), 758 (m), 684 (m), 662(w), 569 (m), 471 (m);

Raman/ cm^{-1} : 3056 (m), 1621 (vs), 1595 (m), 1570 (m), 1466 (s), 1441(m), 1425 (m), 1387 (vs), 1297 (s), 1218(m), 1199(m), 771 (m), 518(m), 365(w), 244 (w);

TGA: [T.A.-200 °C]-nenhuma perda; [230-370 °C] perda 65,5%; [450-540 °C] 15,3%; [540-720] 1,3%; Resíduo 18,2%

Ln(NTA)₃.DAB

Uma solução de diimina (0,102 g, 0,432 mmol) em CHCl₃ (5 mL) foi adicionada a uma solução de Ln(NTA)₃·2H₂O (0,432 mmol) em CHCl₃ (15 mL). A reacção decorreu durante 3 horas com agitação à temperatura ambiente. O solvente foi evaporado e o sólido castanho resultante foi lavado com hexano e seco em vácuo.



Eu(NTA)₃·*p*-tolil-DAB (6): (0,455 g; 89%). Valores obtidos: C 58,89; H 3,46; N 2,37. Valores calculados para EuC₅₈H₄₀F₉N₂O₆: C 58,84; H 3,41; N 2,37; $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3065 (w), 2961 (w), 2927 (w), 1614 (s), 1593 (m), 1570 (m), 1531 (m), 1510 (m), 1460 (m), 1384 (w), 1353 (w), 1298 (s), 1251 (m), 1198 (m), 1135 (m), 1074 (w), 959 (w), 865 (w), 792 (m), 749 (w), 684 (m), 568 (w), 472 (w); Raman/cm⁻¹: 3058 (m), 1629 (s), 1596 (m), 1468 (s), 1432 (w), 1386 (s), 1298 (m), 1228 (w), 1199 (w), 1019 (w), 771 (m), 517 (m); TGA: [T.A.-100 °C]-perda de água (2,9%); [100-350 °C] perda 46,1%; [350-560 °C] 35,3%; [560-720 °C] 1,6%; Resíduo 14,0%.

Eu(NTA)₃·*o*-tolil-DAB (7): (0,441 g, 82%). Valores obtidos: C, 58,78; H, 3,33; N, 2,28. Valores calculados para EuC₅₈H₄₀F₉N₂O₆: C, 58,84; H, 3,41; N, 2,37; $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3060 (w), 2959 (w), 2924 (w), 1613 (vs), 1593 (s), 1570 (s), 1532 (s), 1509 (s), 1460 (m), 1384 (w), 1353 (w), 1298 (vs), 1251 (m), 1198 (s), 1136 (s), 1074 (w), 958 (w), 864 (w), 793 (m), 749 (m), 684 (m), 569 (w), 519 (w), 472 (w); Raman/cm⁻¹: 3056 (m), 1628 (s), 1596 (m), 1532 (m), 1468 (s), 1432 (w), 1386 (s), 1297 (m), 1228 (w), 1198 (w), 1019 (w), 771 (m), 517 (m); TGA: [T.A.-100 °C]-perda de água (2,6%); [100-350 °C] perda de 46,5%; [350-610 °C] 33,4%; [610-720 °C] 1,0%; Resíduo 15,6%.

Gd(NTA)₃·*p*-tolil-DAB (8): (0,255 g, 46%). Valores obtidos: C 58,43; H 3,21; N 2,29. Valores calculados para GdC₅₈H₄₀F₉N₂O₆: C 58,58; H 3,39; N 2,36; $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3058 (w), 2960 (w), 2958 (w), 1615 (s), 1570 (m), 1532 (m), 1510 (m), 1384 (vs), 1299 (m), 1198 (m), 1135 (m), 959 (w), 792 (m), 684 (m), 570 (w), 471(w). Raman/cm⁻¹: 3057 (m), 1629 (s), 1596 (m), 1468 (s), 1432 (w), 1386 (s), 1299 (m), 1228 (w), 1198 (w), 1019 (w), 770 (m), 517 (m); TGA: [T.A.-100 °C]-perda de água (2,8%); [100-350 °C] perda 46,8%; [350-560 °C] 33,0%; [575-720 °C] (2 degraus) 1,6%; Resíduo 16,2%.

Gd(NTA)₃·*o*-tolil-DAB (9): (0,168 g; 39%). Valores obtidos: C 58,75; H 3,33; N, 2,38. Valores calculados para GdC₅₈H₄₀F₉N₂O₆: C 58,58; H 3,39; N 2,36; $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3058 (w), 2960 (w), 2926 (w), 1614 (vs), 1594 (s), 1570 (s), 1531 (s),

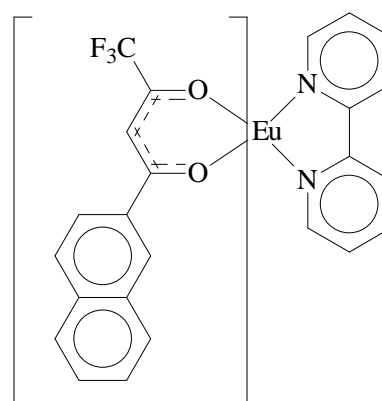
1509 (s), 1460 (m), 1384 (m), 1353 (m), 1298 (s), 1251 (m), 1187 (s), 1135 (s), 1074 (w), 958 (w), 865 (w), 792 (m), 748 (m), 684 (m), 568 (w), 472 (w);

Raman/cm⁻¹: 3057 (m), 1628 (s), 1596 (m), 1532 (m), 1467 (s), 1432 (w), 1386 (s), 1297 (m), 1227 (w), 1197 (w), 1019 (w), 770 (m), 517 (m);

TGA: [T.A.-100 °C]-perda de água (3,0%); [100-350 °C] perda 51,6%; [350-560 °C] 31,6%; [560-720 °C] (2 passos) 1,1%; Resíduo 13,3%.

Ln(NTA)₃·Bipy

Os compostos Eu(NTA)₃·Bipy e Gd(NTA)₃·Bipy foram sintetizados antes de se ter tomado conhecimento de que a sua síntese já estava descrita⁷. O método de síntese usado é diferente do descrito na literatura. Além disso, o composto de európio cristalizou de modo diferente, originando uma nova estrutura cristalina. Assim, apresenta-se a síntese dos compostos e os dados considerados relevantes para a discussão:



Uma solução de 2,2'-bipiridina (0,082 g, 0,524 mmol) em CHCl₃ (5 mL) foi adicionada a uma solução de Ln(NTA)₃·2H₂O (0,524 mmol) em CHCl₃ (15 mL) à temperatura ambiente, tendo-se deixado reagir durante 3 horas sob agitação. O solvente foi evaporado e o sólido resultante foi lavado com hexano. Após secagem em vácuo obteve-se um pó amarelo alaranjado.

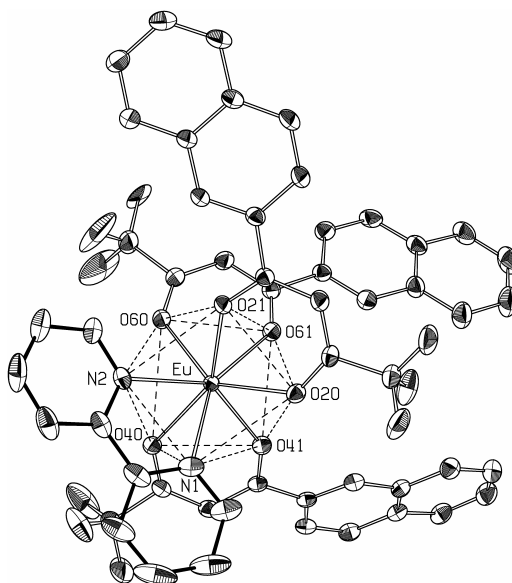
Eu(NTA)₃·Bipy (10): (0,44 g, 76%) Valores obtidos: C, 57,19; H, 2,94; N, 2,58. Valores calculados para C₅₄H₃₂F₉N₂O₆Eu·0,44CHCl₃: C 57,51; H 2,86; N 2,48%;

$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3060 (w), 1611 (s, br), 1590 (s), 1568 (s), 1530 (s), 1509 (s), 1472 (m), 1462 (m), 1427(m), 1384 (m), 1349(m), 1295 (vs, br), 1251 (s), 1198 (s), 1184 (s), 1126 (s), 1072(m), 957 (m), 863 (m), 845 (m), 794 (s), 752 (m), 728(m), 683 (m), 568 (m), 471 (m) (KBr);

Raman/cm⁻¹: 3059 (m), 1624 (vs), 1594 (m), 1570 (w), 1465 (s), 1430 (m), 1418 (m), 1387 (vs), 1292 (s), 1217(m), 1199(m), 770 (m), 518(m), 366 (w), 269 (w);

δ_{H} (300 MHz, CDCl_3 , SiMe_4) 10,40 (d, 2H, Bipy), 9,80 (s, 2H, Bipy), 9,34 (br, 2H, Bipy), 8,48 (d, 2H, Bipy), 7,89 (d, $J = 8$ Hz, 3H, naphth), 7,75–7,64 (m, 9H, naphth), 7,53 (t, $J = 7$ Hz, 3H, naphth), 7,41 (d, $J = 7$ Hz, 6H, naphth), 3,45 (s, 3H, CH).

A recristalização em $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ resultou em cristais amarelos. O composto cristalizou com uma molécula de CHCl_3 com factor de ocupação igual a 0,44, à qual foi atribuído um eixo de simetria C_3 . Os grupos CF_3 apresentavam-se desordenados em duas orientações diferentes. Todas as distâncias C-F foram forçadas a ser iguais.



Dados cristalográficos e de refinamento

Formulação	$\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot \text{Bipy} \cdot 0,44\text{CHCl}_3$
F. empírica	$\text{C}_{52,44}\text{H}_{32,44}\text{Cl}_{1,32}\text{EuF}_9\text{N}_2\text{O}_6$
Massa molecular	$1156,38 \text{ g mol}^{-1}$
Sist. cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/c$
a	$21,813(3) \text{ \AA}$
b	$11,353(2) \text{ \AA}$
c	$20,550(3) \text{ \AA}$
β	$110,238(2)^\circ$
Volume	$4775(1)^\circ \text{ \AA}^3$
Z	4

D_{calc}	$1,608 \text{ g cm}^{-3}$
T (K)	120 K
Refl. recolhidas	60626
R. Independentes (R_{int})	14551(0,039)
R. observadas [$I > 3\sigma I$]	10995
Índice $R1$ [$I > 3\sigma I$]	0,026
Índice $wR1$	0,033
$\Delta\rho_{\text{max}}$	$1,29(9) \text{ e \AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\text{min}}$	$-0,93(3) \text{ e \AA}^{-3}$
Nº de depósito CCDC	279710

Distâncias (Å) e ângulos (°) seleccionados

Eu–N1	2,569(2)	Eu–O60	2,340(2)
Eu–N2	2,572(2)	Eu–O61	2,365(2)
Eu–O20	2,375(2)	O20–Eu–O21	71,18(5)
Eu–O21	2,375(2)	O40–Eu–O41	70,25(5)
Eu–O40	2,437(2)	O60–Eu–O61	72,13(6)
Eu–O41	2,315(2)	N1–Eu–N2	62,88(7)

Gd(NTA)₃·Bipy (10a): (0,42 g, 70%) Valores obtidos: C, 54,41; H, 3,145; N, 2,415. Valores calculados para C₅₂H₃₂F₉N₂O₆Gd.2H₂O: C 54,54; H 3,17; N 2,45%;

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3060 (w), 2926 (w), 2852 (w), 1640 (sh), 1611 (vs), 1593 (s), 1569 (m), 1530 (m), 1509 (m), 1472 (w), 1462 (m), 1427(m), 1384 (w), 1354(m), 1299 (vs, br), 1251 (s), 1198 (s), 1184 (sh), 1134 (vs), 1076(m), 1014 (m), 957 (w), 935 (w), 868 (w), 792(s), 762 (m), 728(m), 683 (m), 568 (m), 468 (w) ;

Raman/cm⁻¹: 3064 (m), 1631(m), 1623(s), 1595 (vs), 1569 (w), 1472 (br, s), 1433 (w), 1356 (w), 1304 (m), 1291 (m), 1219(m), 1200(m), 1015(m), 772 (m), 518(w), 192 (w).

β-CD:Eu(NTA)₃·Bipy (11): A uma solução de β-CD (245 mg, 0,181 mmol) em água (10 mL) e acetato de etilo (2,5 mL) adicionou-se uma solução de Eu(NTA)₃·Bipy (200 mg, 0,181 mmol) em acetato de etilo (1,0 mL), e a mistura foi agitada a 65 °C durante 4 h. O pó amarelo resultante foi isolado por centrifugação e seco ao ar à temperatura ambiente (53 mg). Valores obtidos C, 44,46; H, 5,00; N, 0,86%. Valores calculados para (C₄₂H₇₀O₃₅)·0.5(C₅₂H₃₂F₉N₂O₆Eu)·8H₂O: C, 44,61; H, 5,62; N, 0,76;

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3383 (s), 2934 (m), 1675 (w), 1631 (sh), 1611 (m), 1595 (m), 1570 (m), 1532 (m), 1509 (m), 1461 (m), 1438 (w), 1385 (w), 1368 (w), 1355 (w), 1335 (w), 1301 (s), 1254 (w), 1199 (s), 1185 (sh), 1156 (s), 1134 (sh), 1099 (sh), 1079 (s), 1053 (sh), 1033 (vs), 1004 (sh), 947 (m), 937 (m), 863 (w), 845 (sh), 794 (m), 761 (m), 738 (w), 707 (w), 684 (m), 644 (w), 608 (m), 579 (m), 530 (w), 523 (sh), 474 (w), 453 (vw), 411 (vw).

¹³C CP MAS NMR: 194,0–184,1 (br, CO), 136,6–114,6 (br, Bipy/naphth), 102,4 (β-CD C-1), 84,0, 81,0, 78,3 (β-CD C-4), 73,1 (β-CD C-2,3,5), 63,7; 59,5 (β-CD, C-6).

TGA: perda de 8,1% da massa (perda calculada para 8H₂O, 7,9%).

γ -CD·Eu(NTA)₃ (12): Uma solução de Eu(NTA)₃·2H₂O (**1**) (200 mg, 0,203 mmol) em etanol (3,0 mL) foi adicionada gota-a-gota a uma solução de γ -CD (264 mg, 0,203 mmol) em água (2 mL), e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 1 h. O precipitado amarelo pálido foi filtrado, lavado com água e seco ao ar à temperatura ambiente (213 mg, 43%). A. E.: Valores obtidos C 43,66; H 5,65; Eu 7,46%. Valores calculados para (C₄₈H₈₀O₄₀)·(C₄₂H₂₈F₉O₈Eu)·10H₂O: C 43,89; H 5,24; Eu 6,21.

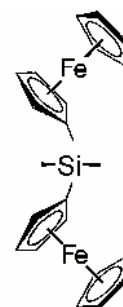
TRIMEG·Eu(NTA)₃ (13): A uma solução Eu(NTA)₃·2H₂O (**1**) (50 mg, 0,051 mmol) em etanol (5,0 mL) foi adicionada lentamente TRIMEG sólida (83,1 mg, 0,051 mmol). Um pouco de água (0,5 mL) foi adicionado para garantir a dissolução da TRIMEG e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 30 min. Após evaporação dos solventes obteve-se um pó amarelo. Valores obtidos C 50,00; H 6,08%. Valores calculados para (C₇₂H₁₂₈O₄₀)·(C₄₂H₂₈F₉O₈Eu)·5H₂O :C 50,57; H 6,18.

Oligómeros de ferrocenilsilano

Os compostos [Fc-Si(Me)₂]_n-Fc foram preparados pelos Doutores José Rodríguez-Borges e André Lopes, usando métodos descritos na literatura ⁸⁻¹¹ a partir da reacção de (1,1'-ferrocenodiil)-dimetilsilano (**14**) com ferrocenil-lítio. A mistura oligomérica resultante foi fraccionada numa coluna cromatográfica de alumina (Merck, 90 activa, ácida com actividade I, 0,063-0,200 mm) usando uma mistura 9:1 de hexano/diclorometano como eluentes. Cada uma das fracções, que continha proporções variáveis de ferroceno, **15**, **17** e outros oligómeros, foi submetida a uma nova cromatografia em alumina neutra (Brockmann I, STD grade, Aprox. 150 Mesh, 58 Å) e o mesmo eluente. Foram obtidos diferrocenildimetilsilano, **15**, (η =12%) e 1,1'-bis(ferrocenildimetilsilil)ferroceno, **17** (4%), além de outros oligómeros.

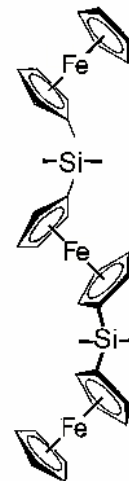
Apresentam-se os dados relevantes para a discussão:

diferrocenildimetilsilano (15): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3099 (m); 3089 (m), 2951 (m), 2924 (m), 2904 (m), 1778 (w), 1639 (m), 1412 (m), 1409 (m), 1383 (m), 1367 (w), 1240 (s), 1161 (vs), 1105 (s), 1030(s), 1027 (s), 895 (w),

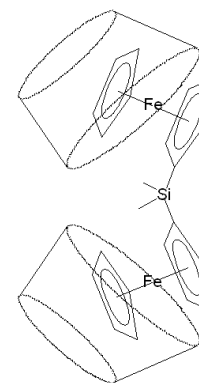


886 (w), 820 (vs), 798 (vs), 775 (s), 669 (m), 482 (m), 450 (s), 400 (w), 376 (w), 350 (w) cm^{-1} ; RMN ^{13}C CP MAS (δ/ppm): 77,0; 75,5; 74,4; 73,0; 71,7; 70,8; 69,1 (*Cp*); 1,2 (SiMe_2). RMN ^{29}Si MAS: $\delta = -5,3$ ppm.

1,1'-bis(ferrocenildimetilsilil)ferroceno (17) $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3096 (m); 3089 (m), 2958 (m), 2924 (m), 2904 (m), 1778(w), 1419 (m), 1409 (m), 1383 (m), 1367 (m), 1245 (s), 1164 (vs), 1104 (m), 1035 (vs), 1027 (s), 1000 (w), 895 (w), 886 (w), 863 (w), 820 (s), 798 (vs), 775 (s), 666 (m), 484 (s), 436 (s) cm^{-1} ; ^{13}C CP MAS NMR (δ/ppm) 72,5; 72,1; 71,2; 68,5 (*Cp*); 0,0 (SiMe_2). ^{29}Si MAS NMR: $\delta = -8,0$ ppm.



β -CD-diferrocenildimetilsilano (16): Uma solução de diferrocenildimetilsilano (20,0 mg, 0,047 mmol) em etanol (2,0 mL) foi adicionada a uma solução de CD (122,8 mg, 0,094 mmol) em água (3,0 mL) a 60 °C. Formou-se imediatamente uma suspensão amarela, que se tornou mais pálida após agitação durante 4 h. Um sólido amarelo pálido foi isolado por centrifugação e lavado com água (2 \times 5 mL). Massa obtida: 100 mg. Valores obtidos : C, 43,27; H, 7,22; Fe, 4,64. Valores calculados para



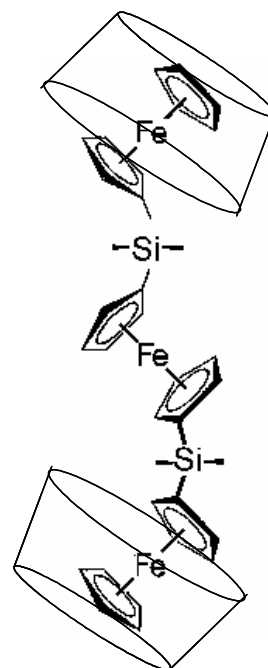
$2(\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}) \cdot (\text{C}_{22}\text{SiH}_{24}\text{Fe}_2) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: C, 42,63; H, 6,62; Fe, 3,74; $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3371 (s), 2929 (m), 1643 (m), 1422 (m), 1371 (m), 1334 (m), 1304 (m), 1248 (m), 1203 (m), 1157 (s), 1099 (sh), 1080 (s), 1053 (sh), 1028 (vs), 1002 (s), 938 (m), 861 (m), 842 (w), 819 (m), 797 (m), 756 (m), 704 (m), 682 (w), 668 (s), 653 (w), 608 (m), 577 (m), 529 (m), 503 (w), 483 (w), 451 (m), 356 (w);

^{13}C CP MAS NMR: $\delta = 104,0$ (β -CD, C_1); 82,3; 80,6 (β -CD, C_4); 72,8 (β -CD, $\text{C}_{2,3,5}$); 68,9 (*Cp*); 60,8 (β -CD, C_6); 1,0; -0,2; -1,0; -1,6 (SiMe_2) ppm. ^{29}Si CP MAS NMR: $\delta = -7,0$ ppm.

2β -CD.1,1'-bis(ferrocenildimetilsilil)ferroceno (18): A uma solução aquosa (10 mL) de β -CD (157 mg, 0,12 mmol) a 50 °C foi adicionada uma solução de **2** (40 mg, 0,06 mmol)

em CH_2Cl_2 (8 mL). A mistura reaccional foi agitada durante 4 dias à temperatura ambiente, durante os quais se observou a formação de um produto sólido na interface água-diclorometano. Deixou-se repousar a mistura reaccional e depois isolou-se o produto por centrifugação. Depois de ter lavado com água (2×2 mL), o produto foi seco sob ar num exsiccador. Massa obtida: 70 mg (36%). Valores obtidos C 43,77; H 6,06; Fe 5,28. Valores calculados para $2(\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}) \cdot (\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Fe}_3\text{Si}_2) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$: C 44,14; H 6,53; Fe 5,22; $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3373 (vs), 2925 (m), 1638 (m), 1419 (m), 1383 (m), 1368 (m), 1333 (m), 1299 (m), 1245 (m), 1158 (s), 1105 (s), 1081 (s), 1053 (sh), 1029 (vs), 1002 (s), 938 (m), 861 (m), 819 (m), 797 (m), 775 (m), 756 (m), 703 (m), 665 (m), 606 (m), 576 (m), 530 (m), 502 (m), 482 (m), 444 (m);

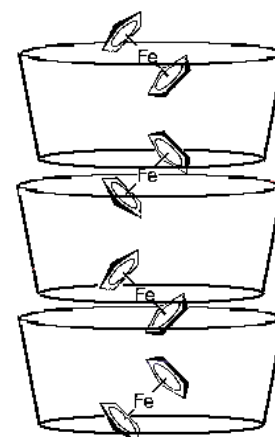
^{13}C CP MAS NMR: $\delta = 103,9$ (β -CD, C-1), 81,8 (β -CD, C-4), 73,1 (β -CD, C-2,3,5), 68,6 (Cp), 60,8 (β -CD, C-6), 0,5 (SiMe_2). ^{29}Si CP MAS NMR: $\delta = -6,7$; $-6,9$; $-7,6$; $-8,0$ ppm (SiMe_2).



γ -CD-ferroceno (19): Uma solução de ferroceno (0,059 g, 0,3 mmol) em CH_2Cl_2 (0,4 mL) foi adicionada a uma solução de γ -CD (0,40 g, 0,3 mmol) em água (1,0 mL) a 50 °C. Um produto sólido e homogéneo precipitou lentamente na interface água-diclorometano. A agitação foi parada ao fim de 24 h, e 120 mg (24,0%) de produto foi isolado por decantação. Valores obtidos C, 41,73; H, 6,07; Fe, 3,99. Valores calculados para $3(\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40}) \cdot 4(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$: C, 42,11; H, 6,68; Fe, 4,26.

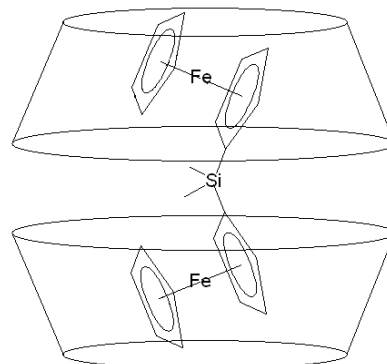
$\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3403 (vs), 2928 (m), 2892 (sh), 1639 (m), 1413 (m), 1384 (sh), 1372 (m), 1337 (m), 1304 (m), 1247 (m), 1202 (m), 1160 (s), 1106 (m), 1080 (s), 1053 (sh), 1028 (vs), 1003 (m), 938 (m), 820 (m), 760 (m), 706 (m), 610 (sh), 581 (m), 530 (m), 494 (m), 476 (m);

^{13}C CP MAS NMR: $\delta = 103,9$ (γ -CD, C-1), 82,1 (γ -CD, C-4), 73,2, 72,0 (γ -CD, C-2,3,5), 68,2 (Cp), 60,3 (γ -CD, C-6).



TGA até aos 100 °C revelou uma perda de massa de 11,8% (equivalente à perda de 34 H₂O).

2γ-CD-diferrocenildimetilsilano (20). Uma solução de dímero **15** (0,075 g, 0,18 mmol) em CH₂Cl₂ (0,6 mL) foi adicionada a uma solução de γ-CD (0,46 g, 0,36 mmol) em água (1,0 mL) a 50 °C. A mistura foi agitada em refluxo durante quatro dias, durante os quais um produto sólido e homogêneo se formou lentamente na interface água-diclorometano. Uma massa de 250 mg (46,7%) de produto



foi isolada por decantação. Valores obtidos C, 43,08; H 5,92; Fe, 3,44. Valores calculados para 2(C₄₈H₈₀O₄₀)·(C₂₂H₂₄Fe₂Si)·15H₂O: C, 43,04; H, 6,55; Fe, 3,39;

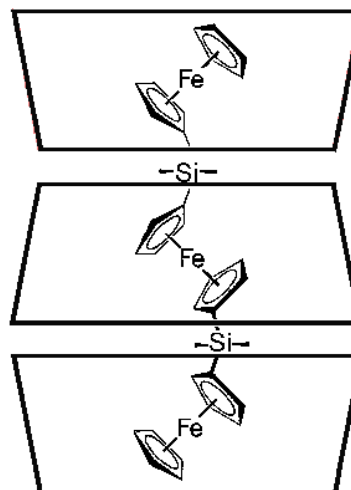
TGA: 6,7% de perda de massa até aos 100°C (calculado para 15H₂O: 8,2%);

$\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3384 (vs), 2930 (m), 2897 (sh), 1639 (m), 1416 (m), 1383 (sh), 1371 (m), 1335 (m), 1304 (m), 1248 (m), 1202 (m), 1161 (s), 1107 (m), 1082 (s), 1055 (s), 1029 (vs), 1004 (m), 942 (m), 823 (m), 763 (m), 707 (m), 608 (sh), 583 (m), 529 (m), 503 (m), 450 (m), 414 (m);

¹³C CP MAS NMR: δ = 103,9 (γ-CD, C-1), 81,8 (γ-CD, C-4), 72,7 (γ-CD, C-2,3,5), 68,2 (Cp), 60,3 (γ-CD, C-6), -1,2 (SiMe₂). ²⁹Si CP MAS NMR: δ = -6,4 ppm (SiMe₂).

3γ-CD·1,1'-bis(ferrocenildimetilsilil)ferroceno (21).

Uma solução de trímero **17** (0,078 g, 0,12 mmol) em CH₂Cl₂ (1,0 mL) foi adicionada a uma solução de γ-CD (0,45 g; 0,36 mmol) em água (1,5 mL) a 50 °C. A mistura foi agitada em refluxo durante quatro dias, durante os quais um produto sólido e homogêneo se formou lentamente na interface água-diclorometano. Uma massa de 180 mg (33,8%) de produto foi isolada por decantação. Valores obtidos C, 40,25; H, 6,09; Fe, 2,93. Valores calculados para 3(C₄₈H₈₀O₄₀)·(C₃₄H₃₈Fe₃Si₂)·40H₂O: C, 40,47; H, 6,83; Fe, 3,17



TGA: Perda de 13,0% até aos 100°C (calculada para 40H₂O: 13,6%).

$\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3416 (vs), 2929 (m), 2897 (sh), 1642 (m), 1419 (m), 1384 (m), 1372 (m), 1340 (m), 1304 (m), 1249 (m), 1200 (m), 1161 (s), 1107 (m), 1080 (s), 1055 (s), 1029 (vs), 1002 (m), 941 (m), 861 (m), 820 (m), 797 (m), 762 (m), 706 (m), 609 (sh), 582 (m), 530 (m), 483 (m);

^{13}C CP MAS NMR: $\delta = 103,9$ (γ -CD, C-1), $82,3$ (γ -CD, C-4), $73,5$, $72,0$ (γ -CD, C-2,3,5), $67,8$ (Cp), $60,3$ (γ -CD, C-6), $-1,1$ (SiMe_2). ^{29}Si CP MAS NMR: $\delta -6,4$, $-6,9$ ppm (SiMe_2).

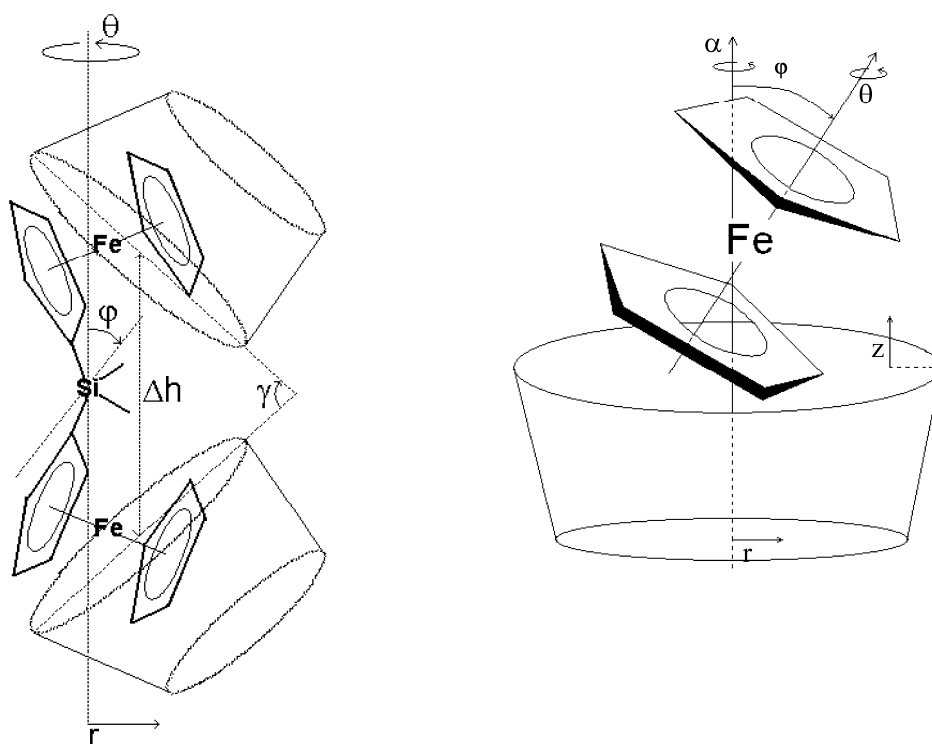
3.Simulação computacional

As simulações computacionais foram executadas usando o pacote de programas Gaussian 03W¹². Nos compostos de európio a otimização de geometrias moleculares, as frequências vibracionais e intensidades dos sinais das espectroscopias vibracionais foram obtidas ao nível B3LYP, usando pseudopotenciais de Pacios e Christiansen¹³ para o átomo de európio e a base CEP-4G para os restantes átomos. No método B3LYP a computação de integrais é feita numericamente, usando uma grelha 75302, que divide a a esfera em torno de um átomo em 75 camadas radiais com 302 pontos angulares por camada, resultando em cerca de 7000 pontos por átomo. Cálculos preliminares mostraram que a multiplicidade de spin do átomo de európio não influencia de forma significativa a otimização da geometria, nem a simulação de espectros vibracionais. Assim, os compostos de európio foram simulados considerando o emparelhamento total dos electrões.

De modo a modelar os espectros vibracionais dos compostos de európio usaram-se compostos modelo, nomeadamente $\text{Eu}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ e $\text{Eu}(\text{Phen})(\text{acac})_3$ para o composto $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot\text{Phen}$ (**2**), e $\text{Eu}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\cdot p\text{-tolil-DAB}$ para o composto $\text{Eu}(\text{NTA})_3\cdot p\text{-tolil-DAB}$ (**6**). No caso do composto **2**, os resultados da simulação dos modelos contribuíram para a atribuição das vibrações Eu-N. No caso do composto **6**, a simulação permitiu relacionar algumas particularidades da geometria do ligando DAB com as consequentes alterações nos espectros vibracionais.

Os compostos de ferro, nomeadamente o ferroceno, diferrocenildimetilsilano e 1,1'-bis(ferrocenildimetilsilil)ferroceno foram simulados ao nível B3LYP com as bases de funções LanL2DZ. As estruturas obtidas foram usadas como modelos estruturais dos hóspedes. Para os compostos de inclusão foi utilizado o modelo em camadas ONIOM com os hóspedes no nível de maior rigor (RB3LYP/ LanL2DZ) e os hospedeiros no nível de menor rigor (RHF/CEP-4G). Este modelo permite alcançar um nível satisfatório na determinação de energias, mas nos sistemas em estudo, inviabiliza a otimização de

geometrias pelo método do gradiente incluído no programa. Deste modo, a determinação de geometria mais favorável foi obtida por determinação sequencial de energias de geometrias definidas. Foram usadas estruturas cristalinas de compostos de inclusão reais como modelos de estrutura, nomeadamente a estrutura de β -CD-*p*-hidroxibenzaldeído¹⁴ para a β -CD e de γ -CD-isopropanol¹⁵ para a γ -CD. As estruturas dos compostos de inclusão foram geradas numa folha de cálculo, manipulando as coordenadas de cada átomo e usando as coordenadas definidas nas figuras seguintes:



Para cada conjunto de coordenadas é formada uma grelha, onde o espaçamento entre cada ponto pode ser, por exemplo, 30 pm para as coordenadas lineares e 5° para as coordenadas angulares. Admitindo uma rotação de um determinado ângulo $\Delta\theta$ em torno do eixo z, o cálculo das novas coordenadas é efectuado pela seguinte sequência de cálculos:

$$\begin{aligned}\rho &= \sqrt{x_0^2 + y_0^2} \\ \theta_0 &= \begin{cases} \arcsin(y_0/\rho), & \text{se } x_0 \geq 0 \\ \pi - \arcsin(y_0/\rho), & \text{se } x_0 < 0 \end{cases} \\ \theta_1 &= \theta_0 + \Delta\theta \\ y_1 &= \rho \sin(\theta_1) \\ x_1 &= \rho \cos(\theta_1)\end{aligned}$$

A sequência anterior poderá ser generalizada a qualquer tipo de rotação. As translações são efectuadas a partir da seguinte sequência de cálculo:

$$\begin{aligned}x_I &= x_o + \Delta x \\y_I &= y_o + \Delta y \\z_I &= z_o + \Delta z\end{aligned}$$

Cada nova estrutura é feita a partir de uma sequência de várias rotações e de várias translações. Após a nova geometria ter sido gerada, esta é copiada para o programa Gaussian 03W e a sua energia é calculada. Admitindo que se quer encontrar um mínimo de energia, variando as coordenadas z , α e φ , determina-se a energia correspondente a uma estrutura inicial com coordenadas $(z_i, \alpha_i, \varphi_i)$. De seguida calculam-se as energias correspondentes às geometrias com $(z_i \pm \Delta z, \alpha_i, \varphi_i)$, $(z_i, \alpha_i \pm \Delta \alpha, \varphi_i)$ e $(z_i, \alpha_i, \varphi_i \pm \Delta \varphi)$, onde Δz , $\Delta \alpha$, $\Delta \varphi$ correspondem a múltiplos inteiros do espaçamento da grelha definida. Uma alternativa, será escolher aleatoriamente outras geometrias $(z_{ii}, \alpha_{ii}, \varphi_{ii})$ e calcular as energias correspondentes. Tendo a lista das várias estruturas e respectivas energias, escolhe-se a que corresponde ao mínimo das energias já calculadas. Repete-se esta sequência iterativamente até se encontrar o mínimo de energia. Sendo este cálculo demorado, a convergência pode ser acelerada tendo em conta os resultados energia-geometria feitos anteriormente. Esta aceleração, baseia-se na aproximação de que suficientemente próximo do mínimo de energia, o potencial é uma função quadrática simples das coordenadas espaciais. Assim, encontra-se uma função interpoladora com seguinte expressão para a energia:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + b(z - z_0)^2 + c(\alpha - \alpha_0)^2 + d(\varphi - \varphi_0)^2 + (z - z_0)[e(\alpha - \alpha_0) + f(\varphi - \varphi_0)] + g(\alpha - \alpha_0)(\varphi - \varphi_0)$$

onde ε_0 , z_0 , α_0 , φ_0 , b , c , d , e , f , g são parâmetros ajustáveis. Dado o grande número de parâmetros é evidente que esta estratégia só resulta após a obtenção de dados de muitas iterações. No entanto, quando se tem dados suficientes, esta função interpoladora é perfeitamente capaz de distinguir em que direcção do espaço (z, α, φ) se encontra o mínimo de energia, induzindo assim, uma aceleração na obtenção dos resultados.

4. Bibliografia

1. Siemens SMART, SAINT and XPREP, Area-Detector Control and Integration Software, **Siemens Analytical X-Ray Inst. Inc**, Madison, Wisconsin, USA, 1995.
2. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli and R. Spagna, SIR97, University of Bari, Italy, 1997.
3. A. Hazell, KRYSTAL an Integrated System of Crystallographic Programs, Aarhus University, Denmark, 1995.
4. , *International Tables for X-Ray Crystallography*, ed. Kynoch Press, Birmingham (present distributor, Kluwer, Dordrecht), 1974, vol. Cap. Vol IV.
5. R. Colton, I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.* 18 (1965) 447.
6. R. G. Charles, A. Perrotto, *J. Inorg. Nuc. Chem.* 26 (1964) 373.
7. L. C. Thompson, F. W. Atchison, V. G. Young, *J. All. Compd.* 277 (1998) 765.
8. R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 797.
9. F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 3121.
10. M. S. Wrighton, M. C. Palazzotto, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, A. B. Fischer, L. Nadjio, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7264.
11. R. Casadesús, M. Moreno, A. González-Lafont, J. M. Lluch, M. P. Repasky, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 99.
12. M. J. Frisch, G. M. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millan, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
13. L. F. Pacios, P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 2664.
14. S. S. Braga, T. Aree, K. Imamura, P. Vertut, I. Boal-Palheiros, W. Saenger, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 43 (2002) 115.
15. J. P. Ding, T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci.* 47 (1991) 731.

